



TITLE:

農薬および有機スズ化合物の環境
、食品残留性に関する研究(
Dissertation_全文)

AUTHOR(S):

永美, 大志

CITATION:

永美, 大志. 農薬および有機スズ化合物の環境、食品残留性に関する研究. 京都大学, 1999, 博士(農学)

ISSUE DATE:

1999-03-23

URL:

<https://doi.org/10.11501/3149708>

RIGHT:

②
農薬および有機スズ化合物の

環境、食品残留性に関する研究

Studies on Pesticide and Organotin Compound

Residues in Environments and Foods

1999年

永美 大志

Hiroshi NAGAMI

目 次

序論	1
第Ⅰ章 多成分同時分析方法の開発	
第1節 殺菌剤の多成分分析法の開発	5
1. 緒言	
2. 実験方法	
3. 結果および考察	
3-1 分析方法の開発	
3-2 添加回収実験および定量下限値	
3-3 定性確認	
4. 要約	
第2節 発芽防止剤の新規分析法の開発	13
1. 緒言	
2. 方法	
3. 結果および考察	
3-1 分析方法の開発	
3-2. 添加回収実験および定量下限値	
3-3. 定性確認	
4. 要約	
第3節 船底、魚網防汚剤の新規分析法の開発	20
1. 緒言	
2. 方法	
3. 結果および考察	
3-1. 抽出操作	
3-2. 精製操作	
3-3. 液体クロマトグラフィー	
3-4. 添加回収実験	
4. 要約	
第Ⅱ章 新規に開発した分析法を用いた農薬および 有機スズ化合物の食品残留性	
第1節 難防除病害に使用される殺菌剤の食品残留	26
1. 緒言	
2. 調査	
3. 結果および考察	
3-1. ウドンコ病対策殺菌剤の検出状況	
3-2. ジカルボキシイミド系殺菌剤の検出状況	
4. 要約	
第2節 発芽防止剤の食品残留	31
1. 緒言	
2. 調査	

3. 結果および考察	
3-1. マレイン酸ヒドラジド	
3-2. クロルプロファム	
4. 要約	
第3節 トリブチルスズ化合物の養殖鮮魚中の残留	35
1. 緒言	
2. 調査	
3. 結果および考察	
3-1. 養殖鮮魚中の TBT 残留レベル	
3-2. 天然魚などの TBT 残留レベル	
4. 要約	
第Ⅲ章 有機塩素系農薬の土壌残留性の再評価	
第1節. 有機塩素系殺菌剤プロシミドンの土壌残留性	39
1. 緒言	
2. 方法	
3. 結果および考察	
3-1. 土壌残留状況	
3-2. 土壌残留の定性確認	
3-3. 土壌中第三、四半減期	
3-4. 土壌から作物への移行	
4. 要約	
第2節. 有機塩素系殺虫剤ディルドリン、クロルデンの土壌残留性	47
1. 緒言	
2. 方法	
3. 結果および考察	
3-1. ディルドリン	
3-2. クロルデン	
4. 要約	
第Ⅳ章 総合考察	55
第Ⅴ章 要約	59
第Ⅵ章 Summary	63
謝辞	
文献	
対象化合物一覧	
1. 対象化合物の分子構造	
2. 対象化合物のオクタノール/水分配係数など	
略語一覧	

序 論

現在、六万種以上もの人工有機化合物が実用化されている。これらの人工有機化学物質は人間生活に利便性を与える一方で、ヒトを含む様々な生物にリスクをもたらすことも知られてきた。PCB によるカネミ油症事件、水俣湾、阿賀野川の有機水銀中毒などは食品汚染を介して発生したものである。また、農薬による農作業暴露、悪用による急性障害も発生してきた。このような事例としては、パラチオンによる農業者の中毒死、パラコート混入飲料による殺人、地下鉄サリン事件などが挙げられる。

ヒトを含む生物の環境の保全のため、これらの化学物質の環境動態、毒性を把握することが望まれるが、すべての化学物質を監視するのは困難なのが現状である(市川, 1988)。

本研究の主たる対象である農薬は、第二次大戦後使用量が急速に増え、農作物の生産性を向上させる一方で、農作業暴露、食品汚染、環境汚染などのリスクが、なお危惧されている。日本では有効成分数で 400 余り、製剤名で 6000 種余りの銘柄が製造、販売の許可(以下、農薬取締法の用語である"農薬登録"と略す)をうけている(日本植物防疫協会, 1997)。1962 年に Rachel Carson 氏(1962)は"Silent Spring"を著し、有機塩素系農薬などの環境残留性、環境毒性などの問題点を指摘した。いわゆる先進諸国では、DDT の生物濃縮による鳥類の繁殖障害、除草剤ペンタクロロフェノールによる魚類の斃死など、農薬の環境毒性や残留性が問題とされ、1970 年代に入って有機塩素系殺虫剤などの禁止の措置が取られるに至った。日本でも 1971 年農薬取締法が、それまでの製剤の品質保証を中心とした法体系から、環境、食品残留性、毒性についても規制しようとする法体系へ転換した。そのとき、評価が義務づけられた毒性は、表 1 左欄のとおりである。しかし、その後も有機リン系殺虫剤の遅発性神経毒性などの発見は続き、1985 年には、表 1 右欄まで追加された(植村ら, 1988; 植物防疫講座編集委員会 1997)。なお、この農薬に対する毒性試験の要求は、医薬品、食品添加物以上に厳しいものであり、農薬施用による慢性毒性の発生を未然に防いだ効果は大きい。

しかし、その後も新たな毒性影響の発見はあった。その顕著な事例が水田除草剤クロロントロフェン(CNP)問題といえよう。CNP は、ベトナム戦争で大量にアメリカ軍が使用した枯葉剤とともにダイオキシンを不純物として含む危険性が高く、長年発癌性が危惧されてきた。1985 年に新潟大学の山本教授は胆嚢ガンの発生割合が、世界の中で日本に、日本の中で新潟県に、新潟県の中で平野部に高いことを報告した。同教授はそ

表 1 農薬登録に際して必要とされる毒性試験
(植村ら(1988)および植物防疫講座編集委員会(1997)より)

試験項目	1972 年通達		1985 年通達			
	食用	非食用	食用	非食用	原体	製剤
1 急性経口毒性	○	○	○	○	○	○
2 急性経皮毒性	—	—	○	○	○	○
3 急性吸入毒性	—	—	○	○	○	○
4 眼一次刺激性	—	—	○	○	×	○
5 皮膚一次刺激性	—	—	○	○	×	○
6 皮膚感作性	—	—	○	○	×	○
7 急性遅発性神経毒性	—	—	○	○	○	×
8 亜急性経口毒性	○	○	○	○	○	×
9 亜急性経皮毒性	—	—	△	△	△	×
10 亜急性吸入毒性	—	—	△	△	△	×
11 亜急性神経毒性	—	—	△	△	△	×
12 慢性毒性	○	—	○	△	○	×
13 発ガン性	○	—	○	△	○	×
14 繁殖試験	○	—	○	△	○	×
15 催奇形性	○	—	○	○	○	×
16 変異原性	—	—	○	○	—	—
17 生体内運命	○	○	○	○	—	—
18 生体機能に及ぼす影響	○	○	○	○	—	—

○；必須、△；場合によっては必要、×；不要、—；規定なし

の要因分析を行い、1987年には、新潟県における胆嚢ガンの多発の原因として水田除草剤の使用との関係が、中でもCNPとの関係が最も疑われるとした(Yamamoto et al., 1987)。教授はその後も毒性データの検討、水道水中のCNP汚染の調査、疫学データの吟味などを進め、新潟県平野部における胆嚢ガンの多発の要因としてCNPの疑いのみが最後に残ると報告してきた(Yamamoto et al., 1993)。1993年の報告を受け、厚生省は、山本教授の研究の再評価を行い、因果関係は明らかではないが、CNP使用量と胆嚢ガン発生の地域集積性との相関は否定することが出来ないとの結論に達し、1994年CNPの一日摂取許容量を撤回した(環境庁, 1994a)。これを受けて、農林水産省は1996年、CNPの農薬登録を更新しないという形で生産販売を終了させた(農薬検査所, 1997)。山本教授の最初の報告から10年近く、また日本でCNPが使用されはじめてから30年の歳月を経ていた。

本研究の対象物質の一つであるトリブチルスズ化合物(TBT)は、1960年代から、船

底および養殖用の仕切網などにフジツボ、貝類および藻類が付着するのを防止するため使用され始めた。1970年代に入って、フランスの内湾で、カキが石灰化異常から生産量の激減に至り、その原因物質としてTBTが疑われた。1982年有機スズの使用規制法が制定され、この湾のカキの生産高は急速に復元した(丸山, 1992)。日本でも、1980年代に入り、養殖鮮魚などのTBT汚染が注目され、実態調査により相当量の残留が明らかとなり、1991年に養殖用の網への使用が禁止された(松永ら, 1996)。

これら有機塩素系農薬のあるものおよび有機スズ化合物などは、1990年代に入り、フロリダワニのペニス萎縮、貝類の雌性障害、ヒトの精子減少などの原因となる環境残留性内分泌系攪乱化合物として、極めて微量の残留が問題となることが指摘されはじめている(Colborn et al., 1996; Cadbury, 1997)。米国環境保護局は、人工化学物質について今までに行われてきた発癌性調査に加え、大規模な内分泌系攪乱毒性のスクリーニングを1998年から始めようとしている。

以上に例示したように、農薬をはじめとする人工化学物質については、急性毒性以外に、長期・微量摂取によるヒトなどへの慢性毒性の有無が問題となる。

また、その危険度を評価するためには、いわゆる毒性学的な毒性の把握とともに、水、土壌、大気、食品などでの動態の定量的な把握が欠かせない。しかしながら、食品や土壌中における化学物質の残留量の定量は、妨害物質を除くためのクリーンアップ、機器分析を行う上での検出限界の問題など克服すべき事項が山積していて、極めて困難である。現状では、簡便で多成分を同時に把握できる分析法および適切な調査方針が重要となる。筆者はこのような考え方のもと、分析困難とされる化合物の簡便な分析法および、より多成分を対象とできる同時分析法の開発研究、開発した分析法を用いた残留レベルの調査とともに、長期に渡る現地調査により有機塩素系農薬の環境残留特性の見直しを行ってきた。

農薬の食品あるいは環境中の残留分析は1980年代までは、主にガスクロマトグラフィー(GC)を用いて行われてきた。GCは高温で気化させた化合物を分離測定する方法であり、揮発性でない農薬については、前処理として誘導体化を行う必要がある。しかし、このことは、分析者に多大の労力を求め、多くの検体について多数の化合物を分析する必要のある、環境動態および食品残留調査を困難とすることがしばしばであった。また、気化しやすい農薬の場合でも吸着、分解などにより、GCでは分析困難となることもあった。このような事情は、1990年代のキャピラリーカラムGCの普及により、かなり緩和され、多成分分析法への応用も盛んであるが、まだまだ分析の難しい化合物

も少なくない。一方、液体クロマトグラフィー（LC）は、移動相が常温液体であるため、脂溶性からイオン性まで対象物質の幅が広く、前処理を簡便に出来るという利点がある。しかし、GC に比べ、①分離能力が劣る ②検出器の感度が低いなどの欠点があり、1980 年代まで残留分析への応用例は少なかった。ところが、1990 年前後の LC 用検出器の技術革新は目覚しく、農薬などの残留分析にも使用可能なレベルに達したと考えられた。そこで筆者は LC を中心に、分析方法の開発研究を行った。

また、環境動態、食品残留について広範な調査を可能とするためには、分析の前処理方法の合理化、簡便化も欠かせない。前処理方法としては、液々分配、フロリジル、イオン交換カラムなどが用いられてきたが、1980 年代までは、多くの分析者が古典的農薬を古典的クロマトグラフィーにより分析するための前処理法から抜け出せずにいた。筆者は、分析法開発の対象とした化学物質の特徴に合わせ、それぞれに過去の方法で合理的でないと考えられるところの改善を試みた。すなわち、これらの結果を 2 章に分けて取りまとめた。第 I 章では分析法の開発研究について、第 II 章では新規に開発した分析法による食品残留調査について述べる。

ところで、比較的残留性の高い農薬は一般に水、土壌、大気などの間で循環し、土壌から作物へ移行するものと考えられる。土壌は脂溶性で揮発性が中程度以下の農薬の貯留場所として重要である。土壌中では、農薬の分解は主に微生物が寄与するといわれ、農薬の環境残留性を予想するため、この微生物による分解は重要な位置を占めている（金澤，1992）。第 III 章では有機塩素殺菌剤プロシミドンおよび有機塩素系殺虫剤ディルドリン、クロルデンについての長期に渡る現地調査により土壌残留性を見直しを行った結果を述べる。

本研究で扱った農薬などの種類は、有効成分数で 400 を超えるといわれる農薬の中でほんの一部に過ぎないが、国、自治体などが行う包括的な環境動態調査および食品残留調査についての調査方針および分析方法の策定のために、本研究が有用な提言となることを願うものである。

第 I 章 多成分同時分析方法の開発

第 1 節 殺菌剤の多成分分析法の開発

1. 緒言

有機合成農薬とくに、防除の難しい病虫害に対する農薬は、次々と開発、発売され、使用されている。従って、農薬の食品残留実態の把握のためには、新規農薬についても包含できる、汎用性のある多成分分析方法が求められる。しかし日本では、厚生省が 1993 年まで 20 年近く残留規制対象農薬を 25 種までに据え置いてきたこともあって、多成分分析法の開発は 1990 年代前半まで立ち後れてきた。

本節では、日本でとくに殺菌剤の大量施用が問題とされている温室栽培イチゴを例に取り上げた。すなわち、 *Sphaerotheca humuli* の感染を原因とするウドンコ病の防除用殺菌剤に加えて、温室栽培のそ菜類の各種糸状菌病対策に使用されているジカボキシイミド系殺菌剤の残留実態調査を一斉に行える手法の検討を行った。この結果、液体クロマトグラフィーおよびガスクロマトグラフィーを用いて 10 種 12 成分の殺菌剤ならびにそれらの代謝物 2 成分、合計 14 化合物の同時分析法を開発した（Nagami, 1997a）。

2. 実験方法

2-1. 試薬および標準品

殺菌剤標準溶液：トリアジメホン、キノメチオネート、フェナリモル、イプロジオン、ビンクロゾリン、プロシミドンおよびピリフェノックスは、Table I-1 の右端に示した企業から農薬標準品を購入し、それぞれトルエンに溶解し、適宜、希釈、混合して用いた。

ミクロブタニル、ピテルタノール、トリフルミゾールおよびトリアジメノールは、同様に農薬標準品を購入し、それぞれアセトニトリルに溶解し、適宜、希釈、混合し、最終標準液は水/アセトニトリル (60+40) 溶液として用いた。

フロリジル：和光純薬製フロリジル PR に 10v/w% の純水を加え、数分間激しく振り混ぜたのち、数時間放置して用いた。

有機溶媒：アセトニトリルは高速液体クロマトグラフ用を用いた。その他は残留農薬分析用を用いた。

Table I-1. Eluted patterns of the chemicals from Florisil column^{a)} and standard supply corporations

Eluate Chemical	Eluted rate (%)					Standard supply Inc.
	Et ^{b)} /Hx ^{c)} 5+95	Et/Hx 15+85	Et/Hx 40+60	Et 100%	Atn ^{d)} /Hx 20+80	
Group-1						
Chinomethionate	-	23	58	-	-	Wako ^{e)}
Fenarimol	-	-	78	-	-	Wako
Iprodione	-	-	83	-	-	Wako
Procymidone	15	71	-	-	-	Wako
Z-Pyriphenox	-	-	81	-	-	Hayashi ^{f)}
E-Pyriphenox	-	-	84	-	-	Hayashi
Triadimefon	-	-	81	-	-	Wako
Vinclozolin	88	-	-	-	-	Wako
Group 2						
α-Bitertanol	-	-	-	51	36	Wako
β-Bitertanol	-	-	-	63	30	(Hayashi) ^{g)}
Myclobutanil	-	-	-	75	18	Hayashi
α-Triadimenol	-	-	-	71	21	GL Sci ^{h)}
β-Triadimenol	-	-	-	85	4	(Wako) ⁱ⁾
Triflumizole	-	-	-	58	27	Wako

a) Florisil (10v/w% hydrated, 3g) was packed into 12 mmφ grass column, and the eluates were 30 mL, respectively.

b) Diethylethel

c) n-Hexane

d) Acetone

e) Wako Pure Chemicals Inc. (Ohsaka, Japan)

f) Hayashi Pure Chemicals Inc. (Ohsaka, Japan)

g) Analytical standard of Hayashi Pure Chemicals Inc. contained α-, β-Bitertanol at the ratio of 80:20

h) GL Science Inc. (Tokyo, Japan)

i) Analytical standard of Wako Pure Chemicals Inc. contained α-, β-Triadimenol at the ratio of 25:75

2-2. 分析操作

市販のイチゴ 20 g を有姿のまま取り、リン酸ナトリウム緩衝液 (100 mM Na₂HPO₄ + 50 mM NaH₂PO₄) aq 20 mL とアセトン 100 mL を加え、数分間ホモジナイズした。ホモジネートを東洋濾紙 No. 5A により濾過し、残渣をアセトン 5 mL で数回洗った。濾液と洗液を合わせ、10% NaCl aq 200 mL および酢酸エチル 100 mL を加え、数分間振盪した。下層を捨て、上層を 10% NaCl aq 100 mL で 3 回洗い、脱水、留去し、残渣をジエチルエーテル/ヘキサン (25+75) に溶解した。この溶液をフロリジルカラム (10% 含水、5 g、12 mmφ) に負荷し、ジエチルエーテル/ヘキサン (40+60) を 50 mL、つづいてアセトン/ヘキサン (20+80) を 50 mL 流下した。流下液をそれぞれ留去し、第一画分はヘキサン溶液 5 mL として電子捕獲検出器付ガスクロマトグラフ (GC-ECD) に、第二画分は水/アセトニトリル (60+40) 溶液 2 mL として高速液体クロマトグラフ-ダイオードアレイ検出器 (LC-DAD) に供した。

2-3. 添加回収実験

Table I-1 のグループ 2 に示した 6 化合物については、Figure I-1 B に示した検体に 100% 回収された場合の検液中の濃度が 1 µg/mL となるように添加し、直ちに分析操作を行った。Table I-1 のグループ 1 に示した 8 化合物については、Figure I-2 B に示した検体に 100% 回収された場合の検液中の濃度がそれぞれ標準溶液と同じになるように添加し、直ちに分析操作を行った。

2-4. 分析装置および条件

GC-ECD : 装置; HP-5890、カラム; ① J&W DB-17 ② J&W DB-1 0.25 µm x 0.25 mmφ x 30 m、昇温; 140°C (1 min) → (10°C/min) → 300°C (5 min)、注入口; He、150 kPa、230°C、注入; スプリット (50:1)、3 µL、検出器; N₂、80 mL/min、300°C

LC-DAD : 装置; Waters 820、510、712、991、カラム; 野村化学 Develosil ODS-HG-5 4 mmφ x 150 mm、移動相 A; (0.25% トリエチルアミン + 0.1% H₃PO₄) aq/アセトニトリル (55+45)、B; (0.25% トリエチルアミン + 0.1% H₃PO₄) aq/アセトニトリル (30+70)、グラジエント; A → (1% アセトニトリル /min) → B → A (5 min)、0.6 mL/min、測定波長範囲: 210-350 nm、注入量; 50 µL

ガスクロマトグラフ質量分析 : 装置; HP-5890、5971、カラム; HP Ultra-2 0.11 µm x 0.20 mmφ x 25 m、昇温; 110°C (1 min) → (10°C/min) → 300°C、注入口; He、

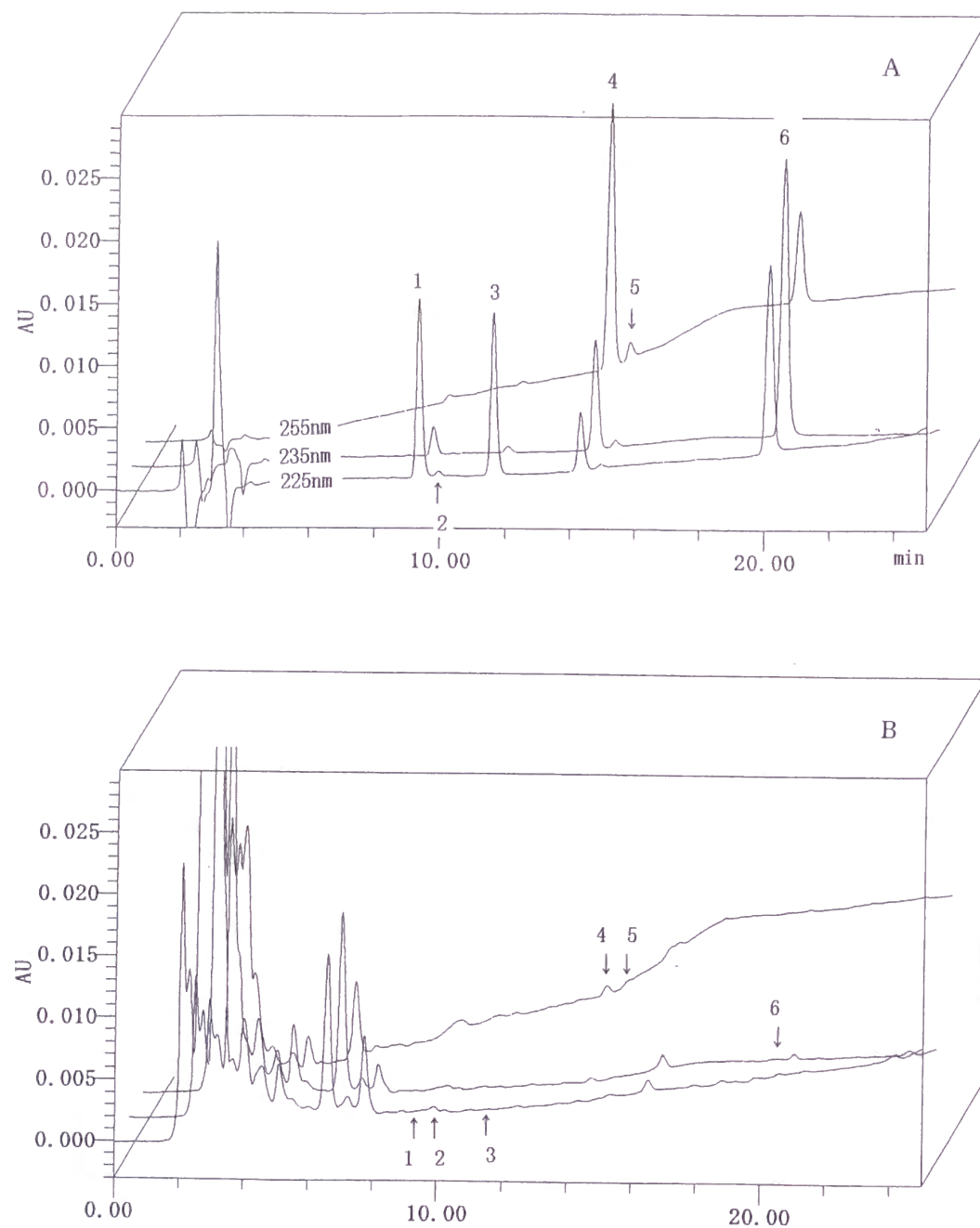


Figure I-1. Multiple UV chromatograms of several fungicides standard (A) and the test solution (B) from strawberry by LC-DAD

Instrument; Waters 820, 510 (2 units), 712, 991, Column; Nomura Chemicals Inc. Develosil ODS-HG-5 4 mm ϕ x 150 mm, Mobile phase; A; (0.25% triethylamine + 0.1% H₃PO₄)aq / acetonitrile (55+45), B; (0.25% triethylamine + 0.1% H₃PO₄)aq / acetonitrile (30+70), Gradient; A \rightarrow (1% acetonitrile/min) \rightarrow B \rightarrow A(5 min), 0.6 mL/min, Injection; 50 μ L, UV range; 210-350 nm. 1,2; α -, β -Triadimenol, 3; Myclobutanil, 4,5; α -, β -Bitertanol, 6; Triflumizole

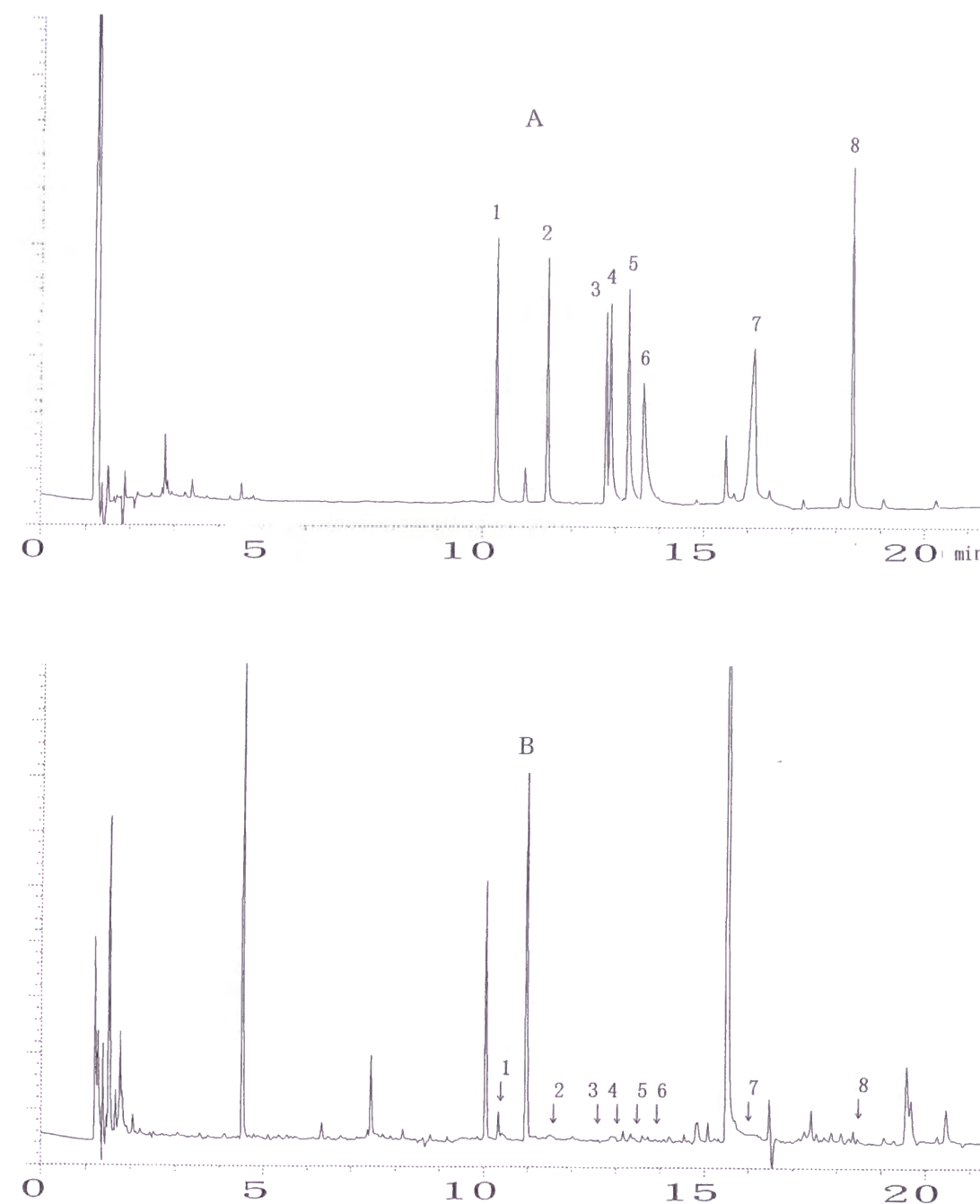


Figure I-2. Gaschromatograms of several fungicides standard (A) and the test solution (B) from strawberry by GC-ECD with DB-17

Instrument; Hewlett-Packard 5890, Column; J&W DB-17 0.25 μ m x 0.25 mm ϕ x 30 m, Injector; He, 150 kPa, 230 $^{\circ}$ C, Injection; split (50:1), 3 μ L, Oven temp.; 140 $^{\circ}$ C(1 min) \rightarrow (10 $^{\circ}$ C/min) \rightarrow 300 $^{\circ}$ C(5 min), Detector; N₂ 80 mL/min, 300 $^{\circ}$ C. 1; Vinclozolin, 2; Triadimefon, 3; Procymidone, 4,5; Z-,E-Pyriphenox, 6; Chinomethionat, 7; Iprodione, 8; Fenarimol

50kPa、200℃、注入；スプリットレス、1 μL、イオン化；EI

3. 結果および考察

3-1. 分析方法の開発

今回対象とした、10 種の殺菌剤およびその代謝物、計 14 化合物のうち、トリフルミゾールは、抽出時の液性が酸性でもアルカリ性でも分解しやすいため（後藤・加藤，1987）、イチゴは有姿のまま取り、中性のリン酸緩衝液とアセトンを加えた後、ホモジナイズした。また、トリアジメノールについては窒素・リン検出器付ガスクロマトグラフ（GC-NPD）を用いた分析法が多いが、この化合物は分子内に水酸基を有するため、分析時の GC 注入口の状態などに左右されやすい。今回、高速液体クロマトグラフ-ダイオードアレイ検出器（LC-DAD）による分析を試みたところ、本化合物が 225 nm 付近を最大とする UV 吸収を持つことがわかった。Table I-1 には 10% 含水フロリジルカラムからの殺菌剤の溶出挙動を示した。トリアジメノール分画になるべく脂溶性物質を持ち込まないフロリジルカラムの第一溶出条件として、40% ジエチルエーテル・ヘキサン溶出を選択した。この選択により、ミクロブタニル、トリフルミゾールおよびビテルタノールが第二分画に入ったため、LC-DAD による一斉分析を試みたところ、Figure I-1 A のような、標準液のクロマトグラムが得られた。これら 4 化合物については 0.1-10 μg/mL の濃度範囲で直線性を示した。β-トリアジメノール、β-ビテルタノールも同様に直線性を示した。また、第一分画に溶出する 8 化合物については、DB-17 および DB-1 を用いた GC-ECD により、それぞれ Figure I-2 A、Figure I-3 A のようなクロマトグラムが得られ、Table I-2 に示した濃度を中心に 1/3~3 倍の範囲で直線性を示した。Scheme I-1 には、開発した分析法の流れを示した。

3-2. 添加回収実験および定量下限値

Table I-2 には、対象とした 14 化合物を、100% 回収できた場合の検液が標準溶液の濃度になるようイチゴに添加し、回収率を求めた結果を示した。14 化合物についての回収率は 76-92% の範囲であり、多成分残留分析法としては十分なものであった。Figure I-1、I-2、I-3 それぞれの下段（B）は、イチゴから得た検液のクロマトグラム例である。今回目標とした、定量下限値 0.01 μg/g-raw においては、GC-ECD のカラムとして DB-17 を用いることにより、E-ピリフェノックス以外は妨害ピークは認められなかった。E-ピリフェノックスについては、10 検体中 2 検体で、妨害ピークが認められたので、DB-1 を用いて GC-ECD を行なったところ、定量下限値を大きく下回るク

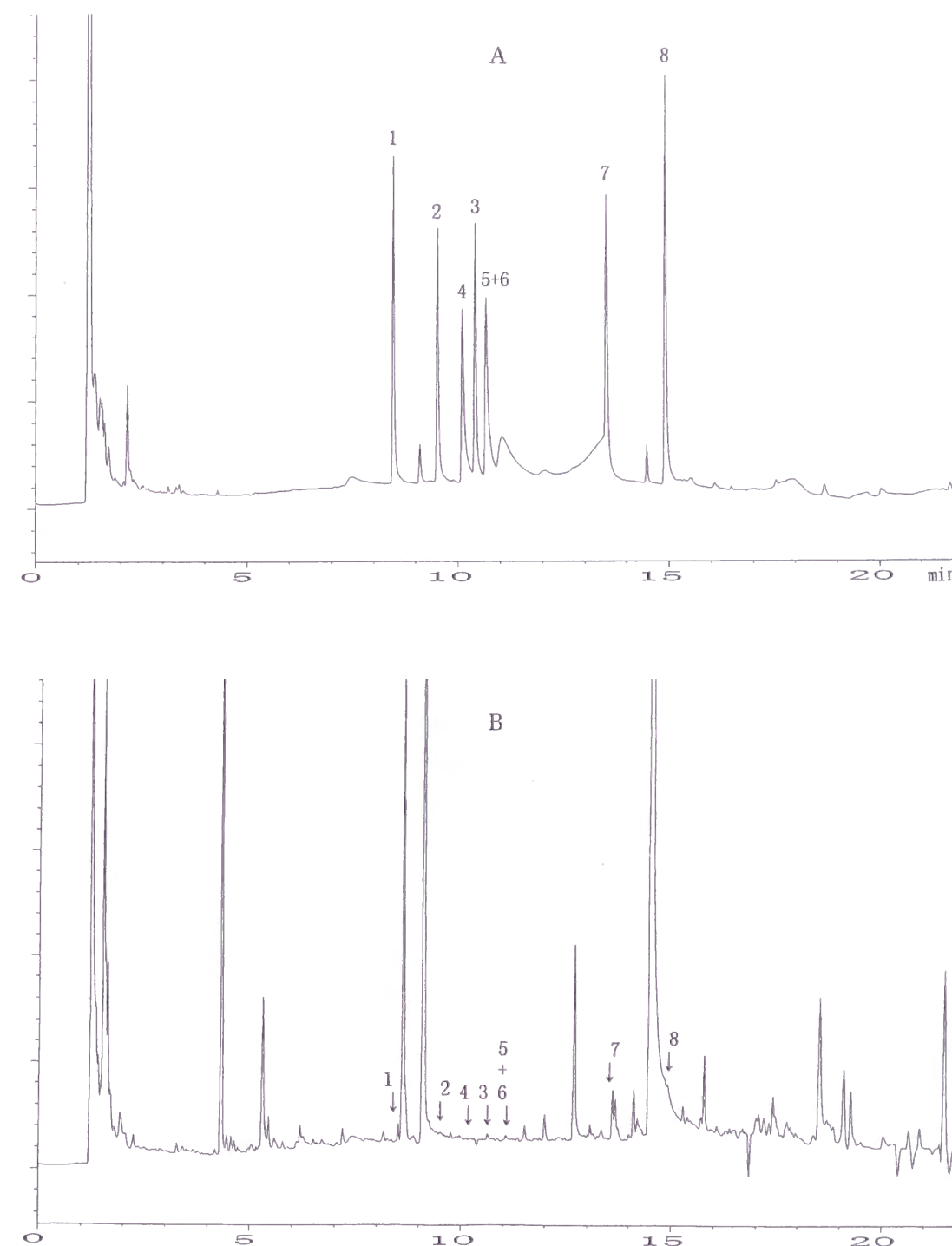


Figure I-3. Gas chromatograms of several fungicides standard (A) and the test solution (B) from strawberry by GC-ECD with DB-1

Column; J&W DB-1 0.25 μm x 0.25 mmφ x 30 m,
The others; see Figure 1-2.

Sample 20g (cut carefully by kitchen knife not to be crushed pulpy)
 ↓ add 20 mL of (100 mM Na₂HPO₄ + 50 mM NaH₂PO₄) aq and 100mL of acetone
 homogenize for 3 min and filter with Toyo No.5A
 ↓ wash the residue with acetone 5 mL for 3 times
Filtrate + Washings
 ↓ add 200 mL of 10% NaCl aq and 100 mL of ethylacetate
 shake for 3 min
Upper layer
 ↓ wash with 100 mL of 10% NaCl aq for 3 times
 dehydrate and evaporate
Residue
 ↓ Elute with ca. 3 mL of diethylether/n-hexane (25+75)
Florisil column (10% hydrated, 5 g, 12 mm φ)
 elute with 50 mL of diethylether/n-hexane (40+60) First fraction
 elute with 50 mL of acetone/n-hexane (20+80) Second fraction

Evaporate First fraction and dilute with n-Hexane, and analyze by gas chromatography with electron capture detector.
 Evaporate second fraction and dilute with H₂O/acetonitrile (60:40), and analyze by liquid chromatography with diode array detector.

Scheme I-1. Analytical method for several fungicides residues in strawberry

Table I-2. Recovery rates, detection limits, standard concentrations of the chemicals

Chemical	Recovery rate ^{a)} (%)	Detection limit (μg/g-raw)	Concentration in standard solution (μg/mL)
Group-1			
Chinomethionate	83 ± 6	0.005	0.050
Fenarimol	85 ± 5	0.005	0.10
Iprodione	90 ± 5	0.01	0.20
Procymidone	86 ± 3	0.005	0.10
Z-PyrifenoX	76 ± 4	0.005	0.10
E-PyrifenoX	79 ± 3	0.005	0.10
Triadimefon	85 ± 4	0.005	0.10
Vinclozolin	92 ± 2	0.003	0.050
Group 2			
α-Bitertanol	76 ± 4	0.005	1.0
β-Bitertanol	78 ± 4	0.005	-
Myclobutanil	78 ± 3	0.01	1.0
α-Triadimenol	77 ± 5	0.01	1.0
β-Triadimenol	79 ± 5	0.01	-
Triflumizole	75 ± 7	0.005	1.0

a) Figure represents (mean)±(s.d.) of the recovery tests (n = 3).

ロマトグラムが得られた。

3-3. 定性確認

1992、93 年 1-3 月に奈良市内のスーパーマーケットで販売されたイチゴについて調査した結果、ピンクフロリンが検出されなかったほかは、9 農薬 13 成分が検出された。

LC により検出された α、β-トリアジメノール、ミクロブタニル、α、β-ビテルタノールおよびトリフルミゾールについて、DAD により定性した。Figure I-4 には、α-トリアジメノールまたはトリフルミゾールが検出された検液のライブラリーサーチ結果を示した。図中上段は検液のクロマトグラム、下段には検液と標準品の UV 吸収スペクトルが重ね書きされているが、スペクトルの形状が一致していたので定性確認とした。

GC-ECD により検出されたトリアジメホン、プロシミドン、キノメチオネート、フェナリモル、Z-、E-ピリフェノックスおよびイプロジオンについて GC-MS により定性した。Figure I-5 には、トリアジメホンまたはキノメチオネートが検出された検液のマスクロマトグラムを示した。図中上段のようにトータルイオンクロマトグラフで標準溶液と同じ保持時間に単独ピークが得られ、そのマスペクトルは下段のようになり、主たるフラグメントイオンの出現割合が標準溶液と同様であったので定性確認とした。

4. 要約

10 種の殺菌剤 12 成分およびその代謝物 2 成分、合計 14 化合物が同時分析できる分析法を作成した。14 化合物の回収率は 76-92%であり、液体クロマトグラフィー-ダイードアレイ検出器 (LC-DAD) および電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフィーを用いることにより、定量下限値 0.01 μg/g 以下が得られた。

本分析法により市販イチゴの残留分析を行ったところ、ピンクフロリンを除く 9 殺菌剤およびその代謝物、合計 13 化合物が検出され、LC-DAD およびガスクロマトグラフィー質量分析計により定性された。

第 2 節 発芽防止剤の新規分析法の開発

1. 緒言

バレイショの長期保存のためには発芽防止が重要であり、マレイン酸ヒドラジドは収穫前に発芽防止のため使用される一般的な薬剤である (香月ら, 1995)。しかし、本剤

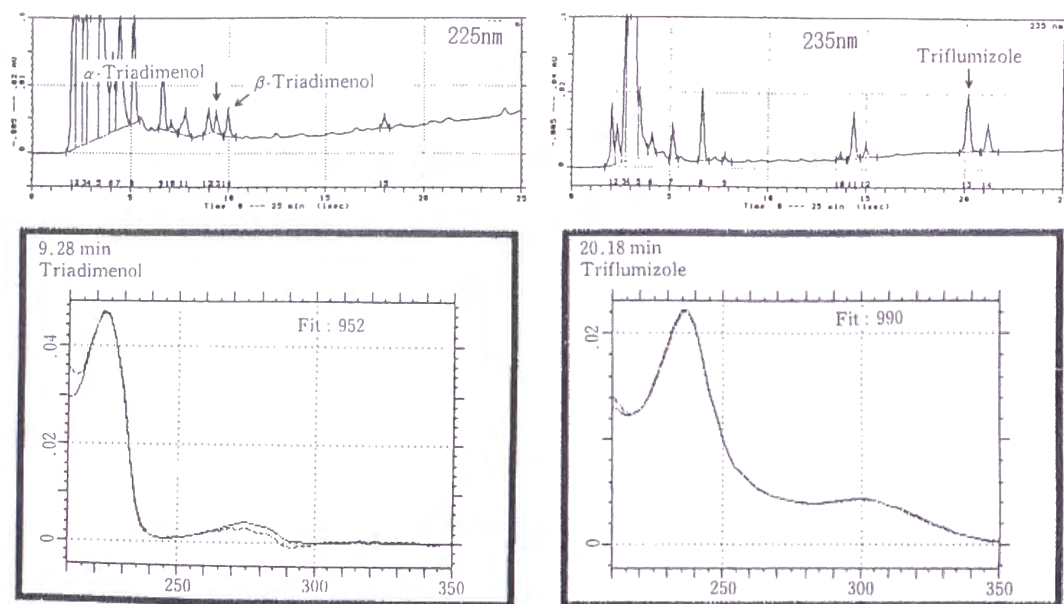


Figure I-4. UV chromatograms and spectra of the strawberry samples detected the residues of triadimenol or Triflumizole

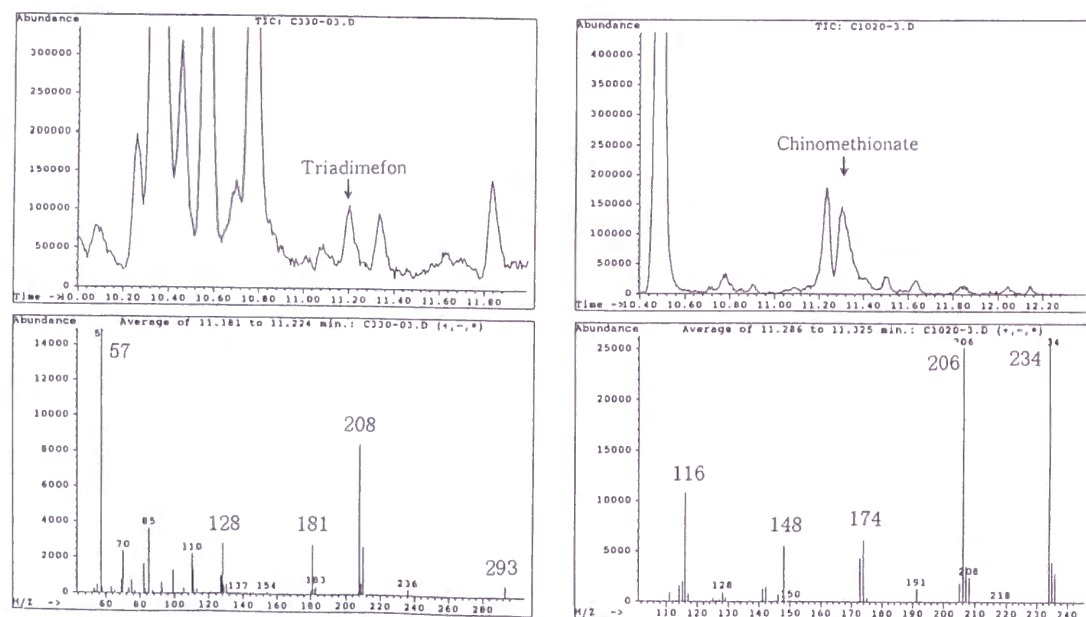


Figure I-5. Masschromatograms of the strawberry samples detected the residue of triadimefon or chinomethionat

の残留分析の公定法 (Lane, 1963, 65; 農薬残留分析法研究班, 1995; Association of Official Analytical Chemists, 1995) は、操作が煩雑なうえ、分析感度、定性能力ともに低く、残留レベルの把握は困難であるため、その残留調査例はほとんどない。しかし、本剤は水溶性で弱陰イオン性という物性を有するので、液体クロマトグラフィーによる分析が可能と考えられた。

一方、収穫後使用される発芽防止剤のなかで最も一般的といわれるクロルプロファムの化学的性状は、前節で述べた化合物群と同程度の脂溶性を有していて、前節と同様な方法で分析された事例はある。しかし、フライドポテトについて若干の報告 (関田ら, 1985; Nagayama and Kikugawa, 1992) が認められる程度である。

このような発芽防止剤を使用した農産物を原材料とする加工食品における残留調査に際しては、両者の同時分析法の開発が欠かせない。

そこで本節では、ポテトチップスを対象に取り上げ、マレイン酸ヒドラジドとクロルプロファムの残留を同時に、簡便に分析できる方法を開発した (Nagami, 1997b)。

2. 方法

2-1. 標準品および試薬

農薬標準溶液：マレイン酸ヒドラジド (MLHD) は和光純薬製農薬標準品をメタノールに溶解、希釈して、最終標準液は水/メタノール (50+50) 溶液として用いた。クロルプロファム (CIPC) は和光純薬製農薬標準品をトルエンに溶解、希釈して用いた。

フロリジル：和光純薬製フロリジル PR に 10 v/w% の水を加え、数分間激しく振り混ぜたのち、数時間放置して用いた。

有機溶媒、無水硫酸ナトリウム：残留農薬用を用いた。

2-2. 分析操作

市販のポテトチップスを 15 g 取り、無水硫酸ナトリウム 15 g およびメタノール 150 mL を加え、直ちにポリロンを用いて 3 分間ホモジナイズした。これを東洋濾紙 No. 5A により濾過し、残渣をメタノール 10 mL で 3 回洗った。濾液と洗液を合わせ、アセトニトリル 30 mL およびヘキサン 150 mL を加え、3 分間振盪した。静置後、下層を取り、抽出溶液とした。

抽出溶液の 1/3 を取り、溶媒を留去し、残渣をメタノールに溶解、懸濁させた。懸濁液を東洋濾紙 No. 5A で濾過し、残渣を少量のメタノールで数回洗い、濾液と洗液を合わせメタノールを加え 2.5 mL とし、水を加え 5 mL とした。これにヘキサン 2.5 mL

を加え、3 分間はげしく振り混ぜた後、遠心分離し(3000 rpm x 5 min)、下層を取り、MLHD 測定のため液体クロマトグラフ-ダイオードアレイ検出器(LC-DAD)に供した。

抽出溶液の 2/3 を、10%食塩水 200 mL、ヘキサン 50 mL と合わせ、3 分間振盪した。下層を棄て、上層を 10%食塩水 50 mL で 3 回洗い、脱水、留去し、残渣をヘキサンに溶解した。この溶液をフロリジルカラム(10%含水、3 g、12 mm ϕ)に負荷し、ジエチルエーテル/ヘキサン (10+90)を 30 mL 流下した。流出液を留去し、残渣をトルエンに溶解し 1 mL とし、CIPC 測定のためガスクロマトグラフ質量分析計(GC-MS)に供した。

2-3. 添加回収実験

発芽防止剤 2 種がともに検出されなかった検体に、100%回収された場合の検液中の濃度が標準溶液の濃度と同じになるように添加し、直ちに分析操作を行い、定量した。

2-4. 分析装置および条件

LC-DAD : 装置; Waters 510、712、991、カラム; 旭化成 Asahipak NH2P50 4.6 mm ϕ x 250 mm、移動相; (0.6%トリエチルアミン + 0.2% H₃PO₄)aq/メタノール (95+5)、0.6 mL/min、測定波長範囲; 200-400 nm、定量波長; 330 nm、注入量; 50 μ L

GC-MS : 装置; HP-5890、5971、カラム; Restek RTX-200、0.20 μ m x 0.18 mm ϕ x 20 m、昇温; 80°C(1 min)→10°C(1°C/min)→250°C、注入部; He、50 kPa、注入法; スプリット (1:20)、3 μ L、イオン化法; EI、定量イオン; m/e = 213、定性イオン; m/e = 171、154

3. 結果および考察

3-1. 分析方法の開発

ここでは、マレイン酸ヒドラジド(MLHD)とクロルプロファム(CIPC)の同時分析法を目的に研究を行った。MLHD はタバコ中での存在形態として、MLHD-O- β -D-glucoside (Frear and Swanson, 1978) および MLHD-N- β -D-glucoside (Tagawa et al., 1995) となった結合型が報告されている。従って、MLHD の公定分析法は、ヒドラジンに分解するとともに蒸留し、比色法で定量するものである(Lane, 1963, 65; 農薬残留分析法研究班, 1995; Association of Official Analytical Chemists, 1995)。しかし、この分解作業は 50%NaOH 中での加熱を行い、窒素ガ

スにより追い出すなど操作が込み入っている。さらに測定は、検液全体の 460 nm 付近の吸光度を測るもので定性能力が低く、検出下限は 2 ppm までである。ところが、Newsome(1980a)および島村ら(1987)は、ジャガイモ中での MLHD は、遊離型 MLHD(free-MLHD)が主たる存在形態であることを明らかにした。これを受けて、King(1983)、Vadukul(1991)および Cessna(1991)は、メタノール抽出して、分析を行っている。本研究ではこの点に着目し、ポテトチップスからの抽出にメタノールを選択した。このことにより、CIPC と抽出などの操作を共有でき、2 化合物ともに十分な添加回収率を得た。

抽出液から中性脂質を除くためヘキサンとの液々分配を行い、下層を取った。このときメタノールの 1/5 量のアセトニトリルを加えることにより、層分離を促した。下層は free-MLHD 用と CIPC 用に分割し、精製をおこなった。

MLHD は水溶性なので、さらに、水/メタノール/ヘキサン(1+1+1)分配によりさらに精製した。

液体クロマトグラフィー(LC)は陰イオン交換カラムを用い、移動層の液性を中性にすることにより、保持させた。MLHD 50 ng のクロマトグラムは、Figure I-6 A のようになり、注入量 5-500 ng の範囲で応答との間に比例関係が認められた。Figure I-6 B には、free-MLHD が検出されなかったサンプルのクロマトグラムを示した。

一方 CIPC は、分割したメタノール溶液から、ヘキサンに転溶し、フロリジルカラムにより精製した。CIPC 3 ng の選択イオンマスキングクロマトグラムは、Figure I-7 A のようになり、注入量 0.3-30 ng の範囲で応答との関係は、(応答) \propto (注入量)^{1.15} となった。Figure I-7 B には、CIPC が検出されなかったサンプルのクロマトグラムを示した。

Scheme I-2 には、開発した分析法の流れを示した。

3-2. 添加回収実験および定量下限値

Table I-3 に添加回収実験結果および定量下限値を示した。MLHD および CIPC 両化合物について、80%程度の回収率が得られ、MLHD については 0.1 μ g/g-raw まで検出できるようになった。

3-3. 定性確認

free-MLHD は 0.3 μ g/g-raw を最高に、20 検体中 5 検体から残留を認めた。Figure I-6 C には free-MLHD が検出されたサンプルのクロマトグラムを、Figure I-6 D に

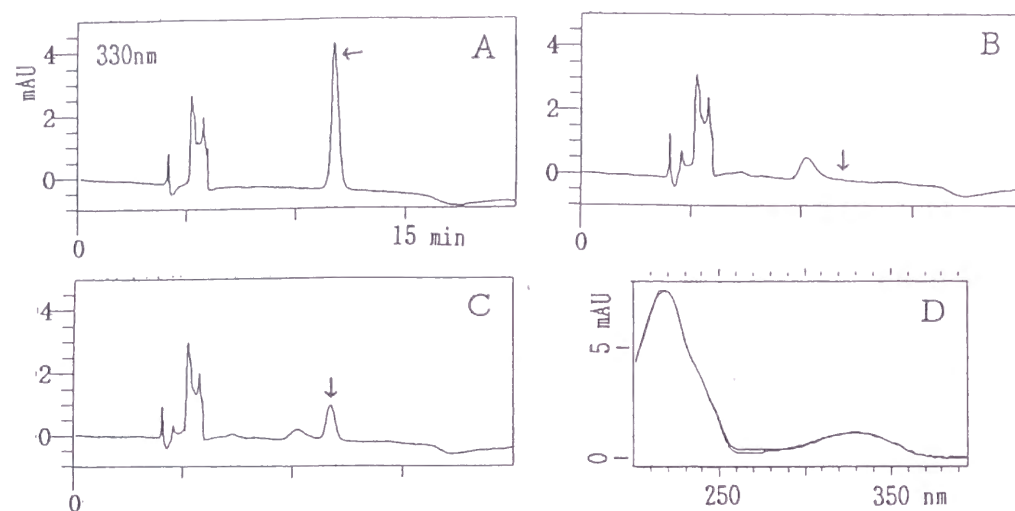


Figure I-6. UV chromatograms and spectra of maleic hydrazide standard and the test solutions from potato chips by LC-DAD
Instrument; Waters 510, 712, 991, Column; Asahi Chemicals Inc., Asahipak NH2P50 4.6 mmφ x 250 mm, Mobile phase; (0.6% triethylamine + 0.2% H₃PO₄) aq / Methanol (95+5), 0.6 mL/min, UV range; 200-400 nm, Quantify UV; 330 nm, Injection; 50 μL. A; Standard (50 ng), B, C; Test solutions, D; UV spectrum of the pointed peak of chromatogram C, which was overwritten with that of maleic hydrazide standard.

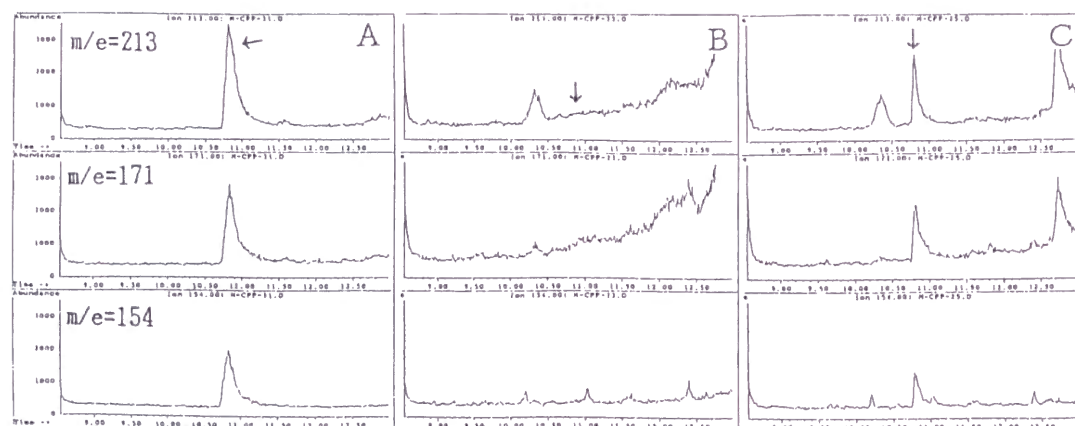


Figure I-7. Selected ion chromatograms of chlorpropham standard and the test solutions from potato chips by GC-MS
Instrument; Hewlett-Packard 5890, 5971, Column; Restek, RTX-200 0.20 μm x 0.18 mmφ x 20 m, Oven temp.; 80°C (1 min) → (10°C/min) → 250°C, Injector; He, 50 kPa, 230°C, Injection; split (1:20), 3 μL, Ionization; EI, Quantify ion; m/e = 213, Qualify ion; m/e = 171, 154. A; Standard (3 ng), B, C; Test solutions.

Sample 15 g-raw
 ↓ add 15 g of anhydrous Na₂SO₄ and 150 mL of methanol
 homogenize promptly for 3 min
 filter with Toyo No.5A and wash with 10 mL of methanol for 3 times.
Filtrate + washings
 ↓ add 30 mL of acetonitrile and 150 mL of hexane, and shake for 3 min.
Lower layer (separate to cleanup for free maleic hydrazide and chlorpropham measurement)
 ↓
One third of the lower layer
 ↓ evaporate and dissolved the residue in methanol
Suspension
 ↓ filter with Toyo No.5A and wash with methanol for a few times.
Filtrate + Washings
 ↓ make up to 2.5 mL with methanol
 add water to make up 5 mL. add 2.5 mL of hexane, shake for 3 min and centrifuge (3000 rpm x 5 min).
Water-methanol layer
 ↓
Liquid chromatography with diode array detector
 for free maleic hydrazide measurement.
 ↓
Two thirds of the lower layer
 ↓ add 200 mL of 10% NaCl aq and 50 mL of hexane, and shake for 3 min.
Upper layer
 ↓ wash with 50 mL of 10% NaCl aq for 3 times, dehydrate with anhydrous Na₂SO₄, and evaporated.
 ↓ dissolved in hexane
Florisil column (10% hydrated, 3 g, 12 mmφ).
 ↓ elute with 30 mL of diethylether/ hexane (1+9)
 evaporate the eluate and dissolve with toluene
 ↓ make up to 1.0 mL.
Gas chromatography mass spectrometry for chlorpropham detection.

Scheme I-2. Analytical method for two sprout inhibitors in potato chips

Table I-3. Recovery rates and detection limits of two sprout inhibitors

Sprout inhibitor	Recovery rate ^{a)} (%)	Detection limit (μg/g-raw)
Maleic hydrazide	81 ± 5	0.1
Chlorpropham	79 ± 4	0.01

a) Figure represents (mean)±(s.d.) of the recovery tests (n = 3).

は MLHD にあたるピークの UV スペクトルを標準溶液のものと重ね書きした。スペクトルが一致していることから定性確認とした。

CIPC については 0.11 µg/g-raw を最高に、20 検体中 9 検体から残留を認めた。Figure I-7 C には CIPC が検出されたサンプルのクロマトグラムを示した。スキヤンモードのトータルイオンクロマトグラフィーでは単独ピークが得られなかったので、m/e=213、171、154 の応答比が標準品と一致したことで定性確認とした。

4. 要約

ポテトチップス中の発芽防止剤、マレイン酸ヒドラジド (MLHD) とクロルプロファム (CIPC) の簡便な同時残留分析法を作成した。試料からメタノールで抽出し、液々分配により中性脂質を除去した。MLHD は、再度液々分配し、ダイオードアレイ検出器付き液体クロマトグラフィーにより分析した。CIPC は、含水フロリジルカラムにより精製し、ガスクロマトグラフ質量分析計により定量した。本分析法による MLHD、CIPC の回収率および検出限界は、それぞれ 81 ± 5 、 $79 \pm 4\%$ 、0.1、0.01 µg/g-raw であった。

市販ポテトチップスからの MLHD の検出事例については、UV スペクトルにより、CIPC の検出事例については、3 つの選択イオンの応答比により定性確認した。

第3節 船底、魚網防汚剤の新規分析法の開発

1. 緒言

トリブチルスズ化合物 (TBT) は、1960 年代から、船底、魚網防汚剤として広く使用されてきたが、1980 年代に入って養殖魚などへの TBT の残留が懸念されるようになった。しかし、1980 年代の TBT 分析法の主流は、トリブチルスズクロリドとしてガスクロマトグラフィー (GC) による定量であった (厚生省生活衛生局, 1985; 環境庁, 1984; 森崎ら, 1985; 森山ら, 1985; Arakawa et al., 1981)。この分析法は、GC 分析時および前処理カラムにおける不可逆吸着などの問題があり、高度に熟練していないと再現性を得ることが困難なものである。

TBT は、陽イオン性と同時に、脂溶性を有するという、特徴ある化合物である。本節では、このような特徴を踏まえ、液体クロマトグラフィー (LC) による、養殖鮮魚に残留する TBT の分析方法を研究し、簡便な前処理操作による、再現性の良い定量方法を開発した (永美ら, 1988)。

2. 方法

2-1. 標準品および試薬

トリブチルスズクロリド (TBTC) 標準溶液: 東京化成製 TBTC 標準品 (純度 95%) を、エタノールに溶解し、100 µg/mL まで希釈した後、最終標準液は水/メタノール (40+60) 溶液として用いた。

イオン交換樹脂: ダウケミカル社製 Dowex 50Wx8 100-200mesh を一晩水に膨潤させ、3N HCl、3N NaOH で交互に 2-3 回洗浄し、H⁺型として使用した。

有機溶媒、無水硫酸ナトリウム: 移動相に含有させるメタノールは液体クロマトグラフィー (LC) 用を用い、その他は残留農薬用を用いた。

2-2. 分析操作

市販鮮魚の筋肉をホモジナイズし、その 10g を取り、10N NaOHaq/エタノール (20+80) 100 mL を加え、85℃で 1 時間加熱還流した。放冷後、分解液を 500 mL 分液漏斗に移し、水 100 mL を加え、ヘキサン 100 mL 及び 50 mL で 2 回抽出した。ヘキサン層を合わせ、水 50 mL で洗い、(1% HCl + 5% NaCl) aq 50 mL を加え 5 分間振とうした。ヘキサン層を水 50 mL で 2 回洗浄し、40℃以下で留去し、残渣をメタノール 10 mL に溶解した。

調整したイオン交換樹脂を、内径 14 mm のガラスカラム管に高さ 20 mm になるように充填し、水、メタノールで洗浄した。このカラムに、上記のメタノール溶液を全量流下し、カラムをメタノール 10 mL で洗浄した後、HCl/メタノール (0.5+99.5) 30 mL で溶出した。

溶出液に (1% HCl + 5% NaCl) aq 60 mL を加え、ヘキサン 30 mL で抽出し、ヘキサン層を水 30 mL で 2 回洗った。ヘキサン層を 40℃以下で留去し、残渣を約 1.5 mL のメタノールに溶解し、0.3mL の水を加え、窒素気流により 1 mL とし、UV 検出器付き LC (LC-UV) に供した。

2-3. 添加回収実験

ハマチ、タイの可食部に、それぞれ 20 µg 添加し、直ちに分析操作を行い、定量した。また、検出限界付近については、サワラの可食部に 2 µg 添加し回収率を求めた。

2-4. 分析装置および条件

LC-UV: 装置; 島津製作所 LC-3A、SPD-1、カラム; Nucleosil-5SA 4.0 mmφ

x 150 mm、移動相；(6.24 g/L NaH₂PO₄ + 0.6 v/v% H₃PO₄) aq/メタノール (40+60)、
0.7 mL/min、測定波長；200 nm、注入量；100 μL

3. 結果および考察

3-1. 抽出操作

トリブチルスズ化合物を生体試料から抽出する方法としては、塩酸とメタノールの混液とホモジナイズする方法(厚生省生活衛生局, 1985; 環境庁, 1984; 森崎ら, 1985; 三島ら, 1981)が多かったが、魚試料にこの方法を用いるとヘキサンなどへ転溶を行うとき、エマルジョンの発生により分析操作の遅延などを引き起こすことがしばしばであった。一方、森山ら(1985)が報告したアルカリ分解法は、完全に液状となりヘキサン転溶時に滞ることもなく、精製法との関連も良かったので、抽出法として、この方法を用いた。

3-2. 精製操作

トリブチルスズクロリド(TBTC)は高い脂溶性と同時に陽イオン性を有する。その精製には、アルミナカラム(厚生省生活衛生局, 1985; 森山ら, 1985; 三島ら, 1981)、シリカゲルカラム(森崎ら, 1985; Arakawa et al., 1981)、イオン交換カラム(環境庁, 1984)などが用いられていた。ここでは、これら二つの性質を利用できる、イオン交換カラムとヘキサン転溶による精製で HPLC 用検液が簡便に得られるのではないかと考え、その操作条件を検討した。TBTC を陽イオン交換樹脂 Dowex 50W にメタノール溶液で負荷すると保持され、さらに 50 mL のメタノールを流下しても全く溶出されなかった。続いて、HCl を 0.5v/v% 量含むメタノールを流下すると、TBT の溶出は Figure I-8 のようなパターンを示した。この結果により精製カラムからの溶出液量は 30 mL とした。Scheme I-3 には、開発した分析法の流れを示した。

3-3. 液体クロマトグラフィー

液体クロマトグラフィー(LC)カラムとしては、シリカゲルをベースにスルホン酸基を修飾した陽イオン交換カラムを用い、移動層は 0.03M の NaH₂PO₄ と H₃PO₄ とを用いた緩衝水溶液とメタノールとの混液とした。メタノール割合を 60% としたのは、TBTC がイオン性を示すと同時に脂溶性が高いためか、メタノールを多く含ませた方が TBTC のピークの形状が良好であったため、移動層中の塩が析出しないうちで最高に近いメタノール割合を選択したことによる。UV 測定波長については、200 nm 付近が最も S/N

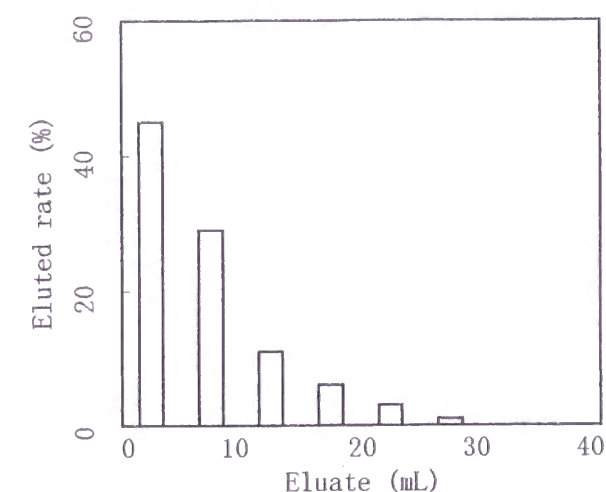
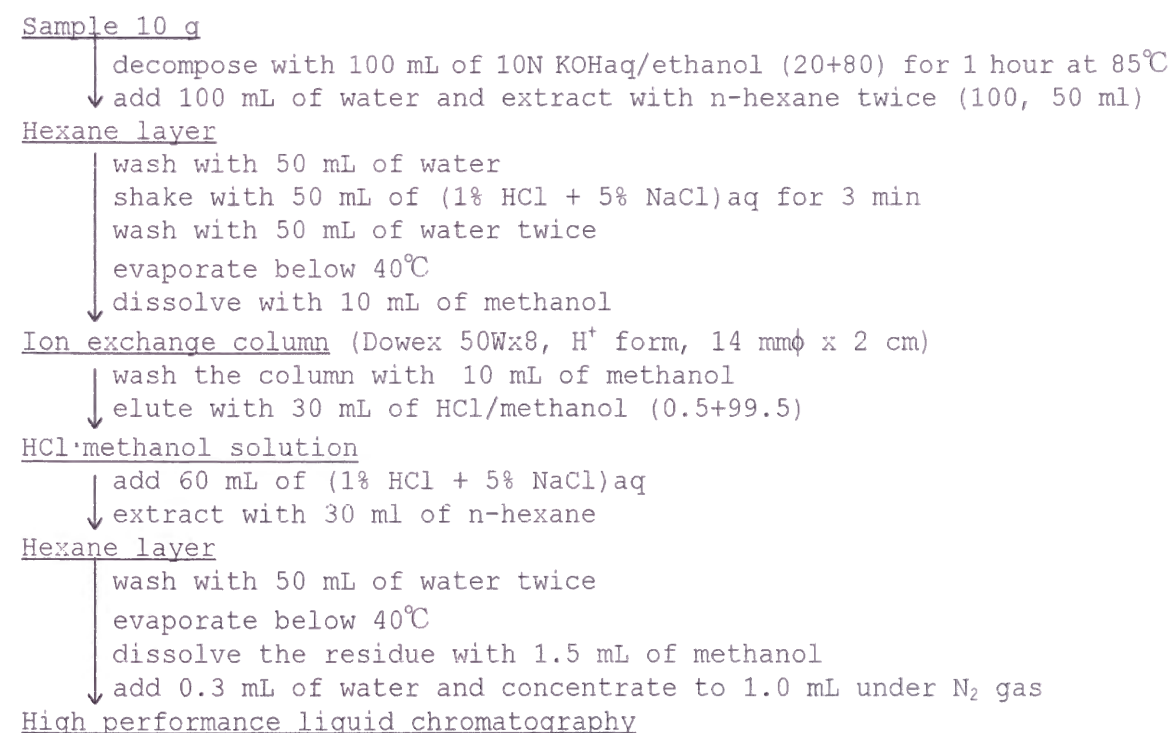


Figure I-8. Eluted pattern of tributyltin chloride from ion exchange column (Dowex 50Wx8, H⁺ form, 14 mmφ x 2 cm)
Eluate; HCl/methanol (0.5+99.5)



Scheme I-3. Analytical method for tributyltin compounds

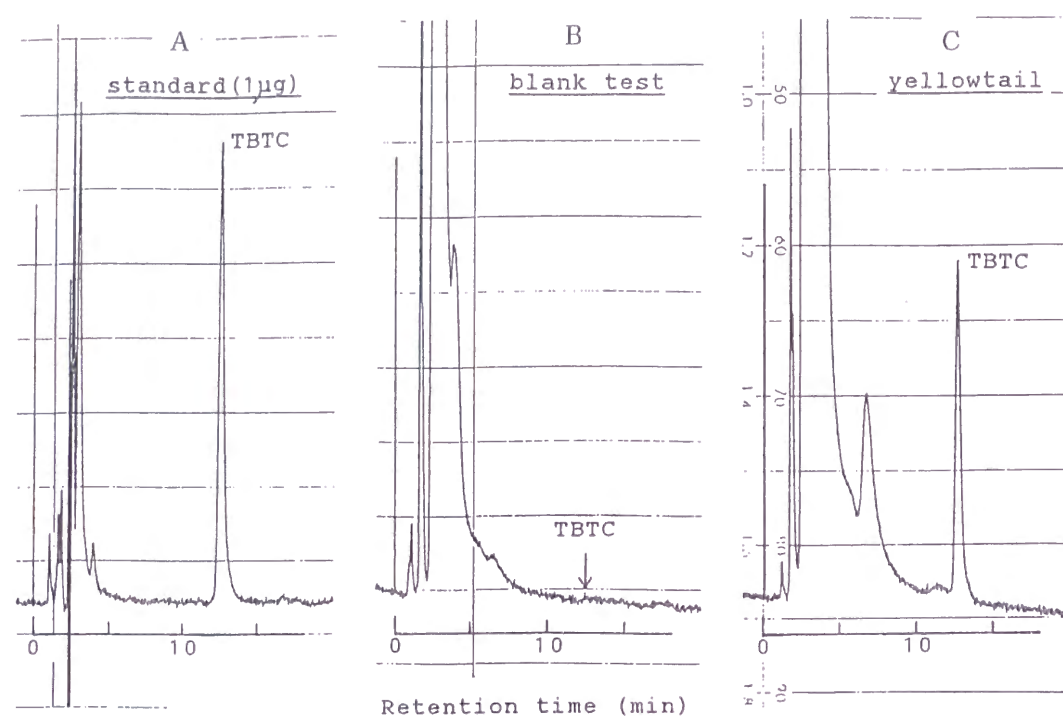


Figure I-9. UV chromatogram of tributyltin chloride standard and the test solutions of blank run and yellowtail muscle
Column; Nucleosil-5SA (4 mmφ × 15 cm), Col. Temp.; 40°C, Mobile phase; (6.24 g/L NaH₂PO₄ + 0.6% H₃PO₄) aq / methanol (40+60), 0.7 mL/min, Measure UV; 200 nm, Injected volume; 100 µL

Table I-4. Recovery rates of tributyltin added to the muscle of the fresh fishes

Fish	Added amount (µg)	Found amount (µg)				Recovery rate (%)
Yellowtail	0	7.3	7.2	6.9	7.3	
	20	25.4	23.6	24.5	24.6	87 ± 4
Sea bream	0	3.8	3.7	3.5	3.7	
	20	20.7	20.7	21.1	22.0	87 ± 3
Spanish mackerel	0	0.2	0.3	0.2	0.2	
	2.0	2.1	2.1	1.9	2.0	90 ± 5

比が大きかったのでこの波長とした。TBTC 1 µg のクロマトグラムは、Figure I-9 A のようになり、注入量 0.1-1 µg の範囲で応答との間に比例関係が認められた。Figure I-9 B には、ブランク試料の検液のクロマトグラムを、Figure I-9 C にはハマチから TBT 0.7 µg/g-raw を検出したクロマトグラムを示した。以上の結果から得られた TBT の検出限界は、0.1 µg/g-raw であった。

3-4. 添加回収実験

Table I-4 には、ハマチ、タイ、およびサワラにおける TBT の添加回収実験結果を示した。2.0 µg/g-raw 相当および検出限界付近、いずれの添加実験区においても、87-90% の高い回収率が得られ、良好といえた。

4. 要約

液体クロマトグラフィー (LC) による、鮮魚に残留するトリブチルスズ化合物 (TBT) の簡便な分析方法を開発した。前処理として、試料をアルカリ分解後、イオン交換カラムにより精製した。陽イオン交換タイプの分析カラムと、紫外吸光度検出器とを用いる LC により定量できた。本分析法による TBT の回収率および検出限界はそれぞれ、87-90%、0.1 µg/g-raw であった。

第Ⅱ章 新規に開発した分析法を用いた農薬および

有機スズ化合物の食品残留性

第1節 難防除病害に使用される殺菌剤の食品残留

1. 緒言

1990 年前後に近畿以西のイチゴの市場では、品種"豊の香"が急速に売上を伸ばした(岡山, 1991)。しかし、この品種は他品種に比べ *Sphaerotheca humuli* の感染を原因とするウドンコ病に罹病性が高く、殺菌剤による防除効果の劣ることが明らかにされてきた(池田, 1991; Tanigawa et al., 1993; 金磯, 1995)。従って、本病害に対する殺菌剤の多用とそれに基づく食品残留が懸念されるが、ほとんど実態は明らかにされていない。

また、ジカルボキシイミド系殺菌剤はイチゴの栽培時および流通時に発生する重要な病害である *Botrytis Cinerea* による灰色カビ病の防除に対して有効な薬剤であり、食品残留がしばしば報告されている(永山ら, 1986-89; Luke et al., 1988)。

本節では、第Ⅰ章、第1節で開発した分析法を用いて市販イチゴ中の殺菌剤の残留調査を行った(Nagami, 1997a)。

なお、分析対象とした各殺菌剤は、以下の毒性が懸念されているものである。

フェナリモルは、発癌のイニシエータ性に加えてプロモータ性を持つ可能性が疑われ、現在も毒性の有無を明らかにしようと研究が続けられている(Paolini et al., 1996; Palut et al., 1997)。

トリアジメホンは、ラットに対し 50-100 mg/kg 投与することにより、常同症、過動症などの神経症状を惹起し、これがドーパミンの吸収阻害に基づくことが明らかにされている(Walker and Mailman, 1996)。

ピリフェノックスは、その毒性評価で、5%水和剤で眼に対し刺激性、皮膚に対し軽微な刺激性、また、亜急性毒性試験では、ラットの高用量投与群で体重増加抑制、肝重量増加が見られた程度で、重視すべき毒性はないと報告されている(日本化薬, 1991)。

トリフルミゾールは、その毒性評価で、眼粘膜に対する弱い一次刺激性と皮膚感作性を誘発する可能性、また、亜急性毒性試験では、体重増加抑制、肝臓に対する影響が見られた程度で、重視すべき毒性はないと報告されている(日本曹達, 1986)。

ジカルボキシイミド系殺菌剤のなかで、ビンクロゾリンは、有機汚染物質の毒性の中で現在最も注目されている内分泌系攪乱物質の一つで(Crain et al., 1997)、エストロゲン様作用(Kelece et al., 1994)を示すといわれている。プロシミドンもエストロゲン様の作用を示すことが報告されていて(Hosokawa et al., 1993)、内分泌系攪乱物質であることが疑われている。

2. 調査

1992 および 1993 年の 1-3 月に奈良市内のスーパーマーケットからイチゴの品種 "豊の香"、"女峰"について各年、各品種それぞれ 5 検体を購入し、ヘタを取り試料とした。1992 年の調査項目は、ウドンコ病対策殺菌剤であるトリアジメホン、ビテルタノール、トリフルミゾール、キノメチオネート、フェナリモルの 5 農薬に加えてプロシミドン、イプロジオンおよびビンクロゾリンの合計 8 農薬を対象として行った。次年までに、ウドンコ病対策殺菌剤として、ピリフェノックスおよびミクロブタニルの 2 農薬が、「病害虫および雑草防除指針」(奈良県農林部, 1992)に追加されたので、1993 年の調査ではそれらも追加して残留を調べた。

なお、ウドンコ病対策殺菌剤のうちキノメチオネートを除く 6 農薬は、エルゴステロール合成阻害を作用機序としている殺菌剤で EBI 剤と呼ばれている。

3. 結果および考察

3-1. ウドンコ病対策殺菌剤の検出状況

1992 および 93 年の 1-3 月に奈良市内のスーパーマーケットで販売されたイチゴについて調査した結果を、それぞれ Table II-1、II-2 に示した。ビンクロゾリンが検出されなかったほかは、9 農薬 13 成分が検出された。しかし、調査した 20 検体、10 農薬について基準値を上回る残留はなかった。なお、Table II-1、II-2 の右端に厚生省による食品中の残留基準(括弧内は環境庁による登録保留基準)を示した。

検出状況の大きな特徴の一つは、ウドンコ病対策農薬が品種により大きく偏って検出されたことである。すなわち、品種"女峰"からは、1992 年は 5 検体につき 5 農薬の残留を検査し、全く検出されなかった(検出割合 $<1/25=4\%$)。一方、品種"豊の香"5 検体からはのべ 9 回検出した(検出割合 $9/25=36\%$)。1993 年では 7 農薬を検査し、"女峰"における検出割合が $6/35=17\%$ 、"豊の香"では $13/35=37\%$ であった。これらの殺菌剤については、秋山ら(1997)は、1994-96 年兵庫県に入荷した国内産イチゴ 3 検体について 6 殺菌剤を調査し、トリフルミゾール、ビテルタノールを 1 回ずつ検出

Table II-1. Fungicide residues in the strawberries on the market in Nara, Japan on Jan.-Mar. 1992

Fungicide	Variety Sample No	Concentration (µg/g-raw)										Maximum residue limit
		Toyonoka					Nyohou					
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	
For powdery mildew control												
Bitertanol ^{a)}	- ^{c)}	-	0.27	0.02	-	-	-	-	-	-	-	1.0 ^{d)}
Chinomethionat	-	-	0.03	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
Fenarimol	-	-	0.01	-	0.03	-	-	-	-	-	-	1.0
Triadimefon ^{b)}	-	-	0.04	-	0.02	-	-	-	-	-	-	(0.5) ^{e)}
Triflumizole	-	0.08	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-	2.0
Dicarboximides												
Iprodione	0.08	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Procymidone	-	0.48	-	0.05	-	0.07	0.05	-	0.03	-	-	(3)
Vinclozolin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(20)

a) Figures represents the sum of α -bitertanol and β -bitertanol

b) Figures represents the sum of triadimefon, α -triadimenol and β -triadimenol

c) Not detected

d) Figures are maximum residue limits by the Japanese Ministry of Health and Welfare

e) Figures in the parentheses are notified limits for the prohibition against agricultural use by the Environment Agency of Japan

28

Table II-2. Fungicide residues in the strawberries on the market in Nara, Japan on Jan.-Mar. 1993

Fungicide	Concentration (µg/g-raw)											Maximum residue limit
	Variety	Toyonoka					Nyohou					
	Sample No	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
For powdery mildew control												
Bitertanol ^{a)}	0.13	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1.0 ^{d)}
Chinomethionat	- ^{c)}	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5
Fenarimol	0.11	0.05	0.01	0.02	-	-	-	-	0.02	-	-	1.0
Myclobutanil	0.07	-	0.02	-	-	-	-	-	-	-	0.03	1.0
Pyrifeno ^{f)}	-	0.03	-	0.02	-	-	-	0.11	-	-	-	2.0
Triadimefon ^{b)}	-	0.04	-	-	0.01	-	-	-	-	-	-	(0.5) ^{e)}
Triflumizole	0.15	0.01	-	-	-	-	0.03	0.01	0.01	-	-	2.0
Dicarboximides												
Iprodione	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Procymidone	-	0.27	0.15	0.09	-	-	-	0.02	0.33	0.05	0.11	(3)
Vinclozolin	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	(20)

a)-e) see Table 4-1

f) Figures represents the sum of Z-pyrifeno^x and E-pyrifeno^x

29

した(検出割合 2/18=11%)。一方、欧米では、Luke et al.(1988)が、1982-1986年に米国食品医薬品局(US-FDA)のロスアンゼルス管轄区に入荷したイチゴ 342 検体についてフェナリモル、トリアジメホン、ミクロブタニルの 3 剤の残留を調査し、一度も検出しなかった(検出割合 <1/1026=0.1%)。Camoni et al.(1993)は、1990-91年にイタリアでフェナリモルの残留を調査し、イチゴ 215 検体から全く検出しなかった(検出割合 <1/215=0.4%)。Neidert et al.(1994,1996)は、1989-94年にカナダでイチゴ 323 検体についてフェナリモル、トリアジメホンの残留を検査し、一度も検出しなかった(検出割合 <1/646=0.2%)。Dejonckheere et al.(1996)は、1991-93年にベルギーでイチゴ 72 検体についてフェナリモル、トリアジメホン、ピテルタノールの残留を調査し、全く検出しなかった(検出割合 <1/216=0.5%)。以上のように、イチゴ中のウドンコ病対策農薬の検出状況は、日本で特異的に高いことが明らかである。

この結果は、日本で栽培されるイチゴの品種が"豊の香"に偏重していて、「"とよのか"がウドンコ病に最も罹病性で……生産現場では防除技術が確立できていない状態にあり、生産者のあいだに混乱が生じている」(岡山, 1991)状況を反映しているものと推察される。岡山(1991)はウドンコ病防除のために、育苗期からの殺菌剤による防除の励行、株間に噴口を入れての横向け散布に加えて、古葉、下葉を掻き取りハウス外への持ち出すこと、などを提案している。しかし、これらの作業は生産者に労働強化を求めるものである。もともと、「とよのかは、うどんこ病に対しては抵抗性はまったくなく罹病性で発生する」(本多, 1988)ことを前提として導入された品種である。現在最も効力の高いエルゴステロール生合成阻害剤(EBI 剤)に対しても耐性菌の出現の報告がある(大塚・宗, 1990; 中野ら, 1992)ことから、奈良県農林部(1992)が提唱するように「耕種的防除の推進」、すなわち「耐病性の品種の導入」を検討する必要があると考える。このことは、巨費を投じて開発された殺菌剤の有効性を長持ちさせることにも繋がるものである。

3-2. ジカルボキシイミド系殺菌剤の検出状況

ジカルボキシイミド系殺菌剤については、プロシミドンが 20 検体中 12 検体という高率に検出された(Table II-1、II-2)。永山ら(1986-89)および小林ら(1992)は、1985-88 ならびに 91 年度に東京都に入荷したイチゴ 17 検体中 2 検体から 0.1 µg/g を上回るプロシミドンを検出した(検出割合 11%)。一方、欧米では、Luke et al.(1988)が 1982-1986 年に FDA のロスアンゼルス管轄区に入荷したイチゴ 342 検

体について分析したところ、プロシミドンは米国で登録されていないため 1 検体しか検出されなかったが、ビンクロゾリンについては約半数の 169 検体が 0.1 µg/g を上回っていた(検出割合 49%)。Neidert et al.(1994,1996)が、カナダで 1989-94 年にかけてイチゴ 323 検体調査したところ 14 検体からビンクロゾリンを検出した(検出割合 4%)。Ambrus et al.(1991)は欧州 3 ヶ国の市場調査を行い、検出限界 0.1 µg/g で、プロシミドンが 129 検体中 2 検体(検出割合 1.6%)、イプロジオンが 236 検体中 6 検体(検出割合 2.5%)、ビンクロゾリンが 129 検体中 2 検体(検出割合 1.5%)であったと要約した。今回の調査において、0.1 µg/g を上回った検体の割合は、20%(20 検体中 4 検体)であり、東京都衛生研究所の調査(永山ら, 1986-89; 小林ら, 1992)とともに、Ambrus et al.(1991)、Neidert et al.(1994,1996)の検出割合と、Luke et al.(1988)の結果との中間であった。

4. 要約

1992 および 93 年の 1-3 月に奈良市内のスーパーマーケットで販売されたイチゴについて調査した結果、ビンクロゾリンが検出されなかったほかは、9 農薬 13 成分が検出された。全ての検出事例について国内の残留基準を上回るものはなかった。

ジカルボキシイミド系殺菌剤が品種を問わず 60-70%の検体から 1 種のみ検出された。この割合は、欧米のいくつかの調査結果の中間にあった。一方、ウドンコ病対策農薬は、品種"豊の香"からは一つの検体から最高で 5 種が検出され、全検体の平均検出割合は 37%であった。品種"女峰"からは一つの検体から 2 種まで検出され、全検体の平均検出割合は 10%であった。これらの割合は、欧米(検出割合 <0.4%)に比べ、格段に高いものであった。この結果は、"豊の香"が、奈良県、福岡県などの農業技術者が指摘する、「1990 年前後に近畿以西のイチゴの市場で品種"豊の香"が急速に売上を伸ばしたが、ウドンコ病に罹病性が高いため、その防除に生産現場が混乱している」(岡山 1991)状況を反映しているものと推察される。殺菌剤の過度の使用を避けるために、耕種的防除、とくに耐病性の品種への転換を検討する必要があると考える。

第2節 発芽防止剤の食品残留

1. 緒言

近年、農産物の輸入は年毎に増加している。このような状況の中で、輸入農産物中の農薬残留、とくに長距離輸送、長期保存を可能にするためのポストハーベスト使用農薬の残留は、食品残留のなかで重要な位置を占める。これまでに、レモンのヘタの変色を防ぐため使用された2,4-Dの残留(津村ら, 1992)、小麦の防虫のために用いられてきた有機リン農薬の残留(河村ら, 1980)などが注目されてきた。

バレイショでは長期保存のためには発芽防止が重要であり、マレイン酸ヒドラジド(MLHD)および、クロルプロファム(CIPC)が多く用いられるが、とくに前者は、分析法の煩雑さなどで食品中の残留実態が明らかにされてこなかった。一方、収穫後使用される発芽防止剤の中で最も一般的といわれるクロルプロファムは、しばしば加工品の残留調査も行われてきた(Ritchie et al., 1983; Lewis et al., 1996)。しかし日本では加工品として基準設定されていないため、バレイショ加工品の残留分析の報告は、Nagayama and Kikugawa(1992)および関田ら(1985)がフライドポテトについて行った程度であった。

MLHDの生物影響としては、ヒト末梢リンパ球のDNAに損傷を与え(Ribas et al., 1995)、*Vicia faba* 染色体異常検査ではポジティブスタンダードに用いられている(Kanaya et al., 1994)。一方、CIPCの生物影響としては、肝ミトコンドリアの呼吸、肝ミクロソーム脂質過酸化作用などに影響を与える(Yamano and Morita, 1993)こと、妊娠マウスに1500 mg/kg 投与することにより、胎児に脳露出、短口蓋などの発育障害を示すこと(Tanaka et al., 1997)などが報告されている。

本節では、市販ポテトチップスにつきMLHDおよびCIPCの残留調査を行った(Nagami, 1997b)。

2. 調査

1994年4月から1995年3月に奈良市内のスーパーマーケットから、ポテトチップスを主要メーカー(カルビー、ナビスコ、ハウス、ブルボン、明治、S&B)につき原則として均等に、20件購入し、試料とした。うち、国産バレイショを使用したことを謳ったものは、1社の4検体であった。

分析は、第I章、第2節で開発した方法を用いた。

3. 結果および考察

3-1. マレイン酸ヒドラジド

Figure II-1 に遊離型マレイン酸ヒドラジド(free-MLHD)の検出状況を示した。0.3 µg/g-rawを最高に25%の検体から残留を認めた。MLHDについては、残留分析の公定法が繁雑、低感度であったため、バレイショおよび加工品についての調査報告は少なく、Newsome(1980b)が標準使用量のMLHDをバレイショの収穫前に散布したところ、収穫後も4 µg/g-raw程度の残留が認められたと報告した程度である。今回の調査では、25%の検体から0.1 µg/g-raw以上のfree-MLHDが検出され、残留頻度の高い農薬の一つであることが明らかとなった。また、検出事例5件のうち4件は、国産バレイショを使用したことを謳ったメーカー1社、4検体からであった。厚生省の食品衛生基準は、バレイショについて50 µg/g-rawであるが、加工品については設定されていない。

3-2. クロルプロファム

Figure II-2 にクロルプロファム(CIPC)の検出状況を示した。0.11 µg/g-rawを最高に45%の検体から残留を認めた。柏倉ら(1995)は、国内で市販されたポテトチップス11検体のうち、4検体(36%)からCIPCを0.02-0.07 µg/g-rawの範囲で検出した。検出頻度、濃度ともに、著者の調査結果と同程度といえる。一方、ポテトチップスと並んで消費量の多いフライドポテトについては、Nagayama and Kikugawa(1992)が、1988、89年東京都に入荷した冷凍ポテトおよび都内で販売されているフライドポテトについて残留調査を行い、それぞれ40%ならびに70%の検体から0.1-1 µg/g-rawの濃度範囲のCIPCを検出したと報告している。このフライドポテトの残留濃度と比較すると、今回のポテトチップスの調査結果は、1桁ほど低めであると考えられる。Nagayama and Kikugawa(1992)は、冷凍ポテトを180°Cの大豆油で4分間揚げCIPCの移行を調べている。この結果では、CIPCがポテトから20%程度失われ、その殆どが大豆油に溶出していた。また、関田ら(1985)は、0.20 µg/g-rawのCIPCが残留していた冷凍ポテトを、食用油で250°C 3分間加熱処理してポテト中のCIPCが、0.09 µg/g-rawに減少したという結果を得ている。Lewis et al.(1996)は、0.33 µg/g-rawのバレイショから、加工を経た皮付きポテトには0.08 µg/g-raw、ポテトチップスには0.02 µg/g-rawが残留していたと報告している。Ritchie et al.(1983)が、CIPCの残留量は食用油が再使用であるか否かに依存す

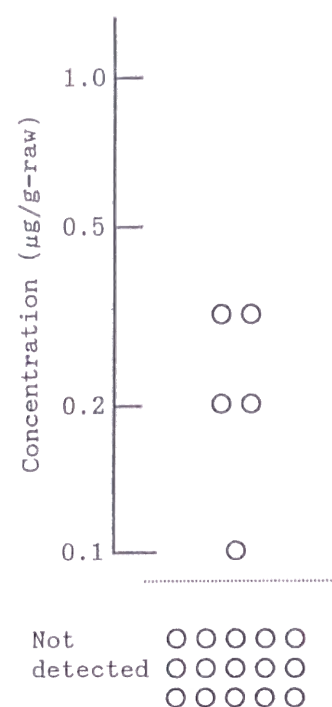


Figure II-1. Distribution of free maleic hydrazide residues in potato chips

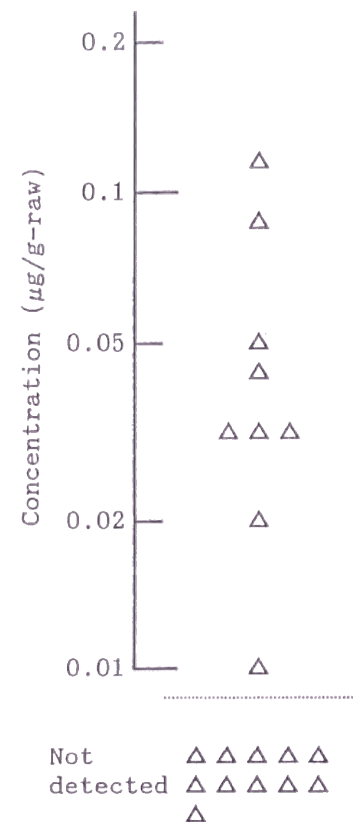


Figure II-2. Distribution of chlorpropham residues in potato chips

ると述べたように、ポテトチップスでは、油へ溶出する割合がさらに大きいことが想起される。これらのことから、フライドポテトとポテトチップスとの間の CIPC 濃度の差を説明しうると考えられる。厚生省の食品衛生基準は、バレイショについて 50 $\mu\text{g/g-row}$ であるが、加工品については設定されていない。

全ての検体について、free-MLHD と CIPC 両化合物の複合検出事例はなかった。すなわち、二剤のいずれかが検出された検体の割合は、70%であり、ポテトチップス中の発芽防止剤の残留については、両剤の残留実態を把握してゆくことが、重要と考えられた。

4. 要約

市販ポテトチップスの残留調査を行った。遊離型マレイン酸ヒドラジド (free-MLHD) は、0.3 $\mu\text{g/g-row}$ を最高に 25% の検体から残留を認めた。クロルプロファム (CIPC) は、0.11 $\mu\text{g/g-row}$ を最高に 45% の検体から残留を認めた。free-MLHD と CIPC との複合検出事例はなかった。すなわち、二剤のいずれかが検出された割合は、70%であり、ポテトチップス中の発芽防止剤の残留については、両剤の残留実態を把握してゆくことが、重要と考えられた。

第3節 トリブチルスズ化合物の養殖鮮魚中の残留

1. 緒言

有機水銀、有機塩素系農薬などの環境残留性の高い化合物は、しばしば水系を汚染し、食物連鎖により、魚介類などに高度に濃縮して、ヒトなどの汚染物質の摂取経路として重要となってきた。

トリブチルスズ化合物 (TBT) も、1960 年代から、フジツボ、貝類、藻類の付着を防止するため船底および養殖用の仕切網に使用されてきた。しかし、1980 年前後にフランスの Arcachon 湾でカキの生産量の激減の原因物質であることが明らかにされた。1980 年代半ば、日本でも水産庁の調査により養殖魚などへの残留が確認され (杉田, 1992)、厚生省生活衛生局 (1985) は、TBT の汚染対策を水産庁に要請するとともに、各都道府県等に残留実態調査を命令した。

本節では、1986、87 年に奈良県内で市販された養殖鮮魚の残留、あわせて天然魚の調査を行った (永美ら, 1988)。

本物質は、海水中の濃度 $10^{-1} \mu\text{g/L}$ のレベルでカキに石灰化異常を起こす (Waldock and Thain, 1983) 他にも、海水中の濃度 $10^{-3} \mu\text{g/L}$ という極微量のレベルで貝類に雌個体を雄性化させる作用を示し (Gibbs et al., 1987)、今日しばしば取り上げられる環境残留性内分泌系攪乱物質の一つであることが明らかになっている (Horiguchi et al., 1997)。また、ヒトにとっても目、皮膚、粘膜刺激性などが強く、TBT を網に染め込む作業に従事してきた漁業者の健康問題も懸念されている (内藤, 1991)。

2. 調査

1986 ならびに 87 年に奈良県内で市販された養殖鮮魚であるハマチ 6 検体、マダイ 5 検体、また、天然魚 7 魚種 (アジ、アマダイ、イワシ、カレイ、キス、サバ、サワラ) 15 検体を購入し、可食部のみを第 1 章、第 3 節で開発した方法を用いて分析した。

3. 結果と考察

3-1. 養殖鮮魚中の TBT 残留レベル

Table II-3 には、1986 および 87 年に奈良市内で市販された、鮮魚中の TBT 残留の調査結果を示した。養殖鮮魚からは $0.8 \mu\text{g/g-raw}$ を最高として 11 検体中 10 検体から TBT を検出した。一方、天然魚 15 検体からは検出されなかった。当時の養殖鮮魚中の TBT 残留レベルを把握するために筆者が開発した分析法は有用であった。このような TBT 残留について、厚生省生活衛生局 (1985) は、暫定的な許容指針濃度として、 $0.8 \mu\text{g/g-raw}$ を示した。本調査でも、ハマチ 1 検体は暫定基準に達していたし、1988-90 年の竹内 (1991) らの調査結果ではホタテガイに、環境庁の調査 (1994b) では、1990 年までのスズキに $0.8 \mu\text{g/g-raw}$ を上回る残留が散見されていた。

このような状況から、1990 年にビストリブチルスズオキシドが第一種特定化学物質に、他の TBT 化合物が第二種特定化学物質に指定され、水産庁などが、日本国内における魚網防汚剤としての使用を自粛するよう行政指導した (松永ら, 1996)。その後、厚生省生活衛生局 (1994) は、都道府県などに調査を行うよう通知し、奈良県でも 1994 年以降調査が行なわれた。Figure II-3 には、奈良県に入荷した、養殖ハマチ、タイ中の TBT 濃度の推移を示した。著者の分析結果の 1986、87 年 $10^{-1} \mu\text{g/g-raw}$ のオーダーから、1994-96 年 (奈良県衛生研究所, 1995-97) には 1 桁近く低くなっており、厚生省を中心とした、養殖鮮魚の TBT 残留対策が、効果をあげていることが読み取れる。

Table II-3. Residue of tributyltin in the muscle of the fresh fishes on the market in Nara, Japan in 1986-87

Concentration ($\mu\text{g/g-raw}$)							
Cultured				Not cultured			
Yellowtail	0.2	0.2	0.1	Mackerel	nd	nd	
	0.3	0.8	0.1	Pilchard	nd	nd	
Sea bream	0.3	0.6	nd ^{a)}	Saurel	nd	nd	nd
	0.4	0.4		Sillagioid	nd		
				Sole	nd	nd	nd
				Spanish mackerel	nd		
				Amadai ^{b)}	nd		

a) Not detected ($<0.1 \mu\text{g/g-raw}$)

b) *Branchiostegus japonicus*

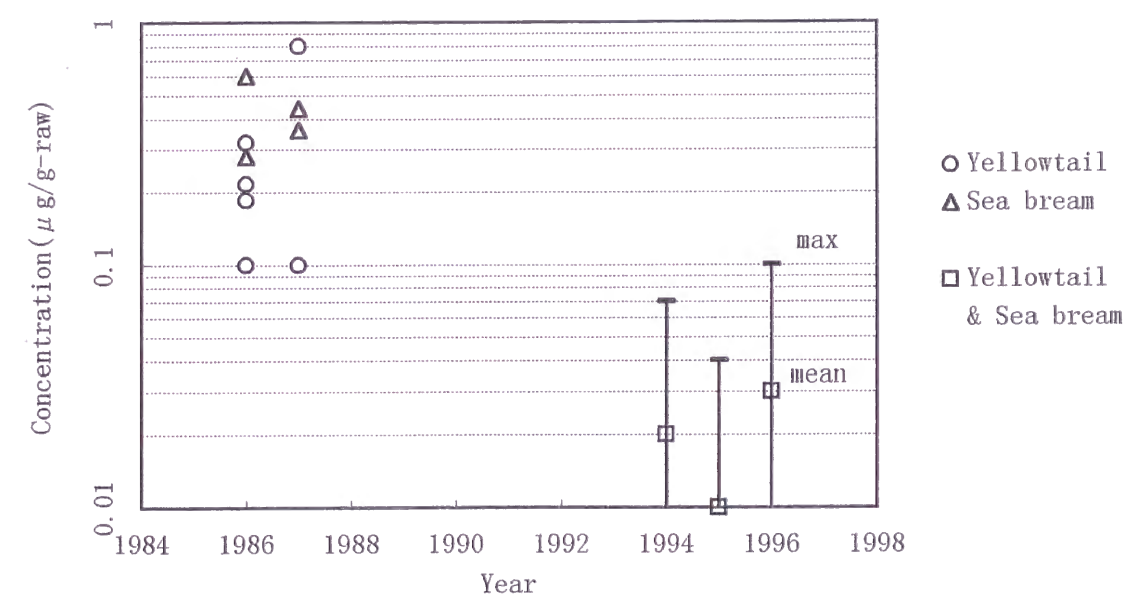


Figure II-3. Residue of tributyltin in the muscle of the cultured fresh fishes on the market in Nara, Japan in 1986, 87 and 1994-96

3-2. 天然魚などの TBT 残留レベル

日本における TBT の使用規制は、養殖仕切網には全面禁止されたものの、船舶の船底防汚剤としてポリマータイプの使用は認められてる。

環境庁(1994b)は、"平成 6 年版 化学物質と環境"の中で、TBT の汚染レベルは生物、底質において概ね横這い、水質については改善ないし、横這いの状況と総括した。栗田ら(1997)は、1993-96 年に静岡県近海で養殖または漁獲された魚介類について調査し、TBT の残留濃度は養殖魚と沿岸魚の差がなく、4 年間横這いであったと報告した。また、Takahashi et al.(1997)は駿河湾の深海魚に、汚染の拡大が見られていると報告した。以上のように、日本近海では、まだまだ、TBT 汚染は減少していない。

一方、世界全体では、TBT 化合物も有機塩素系農薬と同様に、発展途上国での使用規制が遅れていて、世界的使用量はほぼ横這いといわれている(堀口, 1998)。TBT は、今後とも監視すべき化合物の一つと言える。

4. 要約

1988-89 年に奈良県に入荷した養殖鮮魚中のトリブチルスズ化合物(TBT)の残留を調査したところ、0.8 µg/g-raw を最高として 11 検体中 10 検体から検出した。一方、天然魚 15 検体からは検出されなかった。当時の養殖鮮魚中の TBT 残留レベルを把握するために本分析法は有用であった。

第Ⅲ章 有機塩素系農薬の土壌残留性の再評価

第 1 節 有機塩素系殺菌剤プロシミドンの土壌残留性

1. 緒言

農薬の土壌残留は、環境中の主たる残留形態であるとともに、そこで育成された作物に汚染をもたらしてきた。次節で述べる、ディルドリンなど有機塩素系殺虫剤は、農薬登録が失効して 25 年以上経った現在でも、土壌残留、作物への移行が報告されている(中村, 1990; 吉田ら, 1992)。農薬の長期にわたる土壌残留および作物への移行を防止するため、農薬取締法の 1971 年改正では、登録時に、土壌残留性のチェックが行われることとなっている。

一般に、土壌中の農薬の減少過程は四つの半減期により説明され、それぞれの半減期の主たる要因は、第一が蒸散、第二が流亡と光分解、第三が浸透と拡散、そして第四が微生物分解であり、土壌吸着後数週間から一年以内の減少は第三半減期により、一年以上経ったあとの減少は第四半減期により表現されると言われている(Edwards, 1966; 金澤, 1992)。

ところが、農薬取締法による検定では、農薬が使用されてから、一年以内の推移で行われていて、第四半減期は把握されていないのが現状である。

本節では、イチゴのハウス栽培のためプロシミドン剤が使用された圃場における土壌残留性を長期にわたり追跡し、第四半減期を評価するとともに、土壌から作物への移行を調査した(Nagami, 1996)。

殺菌剤プロシミドンは、ビンクロゾリン、イプロジオンとともにジカルボキシイミド系殺菌剤で、イチゴの灰色カビ病などの防除のため 1980 年代前半から使用されてきている(藤浪ら, 1981)。日本では、プロシミドン、イプロジオンが主に使用され、一方、米国では主にビンクロゾリンが使用されている。

プロシミドンの毒性については、第Ⅱ章、第 1 節で述べた、環境残留性内分泌系攪乱物質の疑いがある他に、Михайлова и Иванов(1989)がその毒性評価において、ウサギの 20 mg/kg x 6 月の試験区でアテローム性動脈硬化症の初期に似た形態学的所見を観察し、ロシアでプロシミドンの残留基準を設定する場合、本毒性が重要であると報告している。

2. 方法

2-1. 試薬および標準品

プロシミドン標準溶液：和光純薬製プロシミドン農薬標準品をトルエンに溶解し、適宜希釈して用いた。

フロリジル：和光純薬製フロリジル PR に 10 v/w% の水を加え、数分間激しく振り混ぜたのち数時間放置して用いた。

有機溶媒：残留農薬試験用を用いた。

2-2. 土壌および農作物の調査

調査した二つの圃場 (A、B) は、奈良市横井町 (奈良盆地東北部) にあり、原則として水田と畑作が 1 年毎に行われている。周囲の圃場でも同様な作付けが行われている。土質は圃場 A、B それぞれ、砂壤土、壤土であった。この地域の平均気温、降水量の平年値は、それぞれ 14°C 、1300 mm である (奈良地方気象台, 1997)。イチゴを栽培するときは、Figure III-1 破線で示したように 1 圃場につき 2 棟のハウスが組まれ、イチゴの苗を定植した後 (11 月下旬-12 月上旬) に年 1 回 (圃場 A 1984-1988 年、圃場 B 1985-1989 年)、プロシミドン (PRCM) 剤が標準施用法に従って薫煙された。その後は圃場 A、B および周囲の圃場でも使用されていない。使用された PRCM の量は、1 回で約 0.3 g/m^2 で、5 年間の総計で約 1.5 g/m^2 であった。

土壌の調査は、圃場 A については 1989 年 10 月から 1995 年 4 月まで原則として 3 ヶ月に 1 回、ハウス内 2 地点、ハウスとハウスの中間 1 地点について、表面から約 15 cm 深さまでを移植ゴテにより採取した。圃場 B については 1991 年 1 月-1995 年 4 月にハウス内であった 3 地点について同様に調査した。1995 年 10 月以降は、圃場 A、B それぞれハウス内 1 地点、原則として 6 ヶ月に 1 回調査した。従って、この調査は PRCM 剤の使用が止められて約 1 年経過してから始めたことになる。

農作物については、圃場 A において栽培されたイチゴ果実を 1990 年 2、4 月、1991 年 2 月の 3 回、圃場 B においてハウス内で栽培されたホウレンソウ、コマツナ、大根、キクナ、ミツバを 1991 年 3、4 月に採取した。

2-3. 土壌および農作物の前処理

土壌試料は、2 mm 以上のレキおよび植物片を取り除き分析に供した。含水率は、約 10 g を取り、 110°C で恒量になるまで乾燥し、減量割合を測定した。各試料における含水率は、2 圃場ともに畑状態で 10-30%、水田状態で 30-60%、であった。

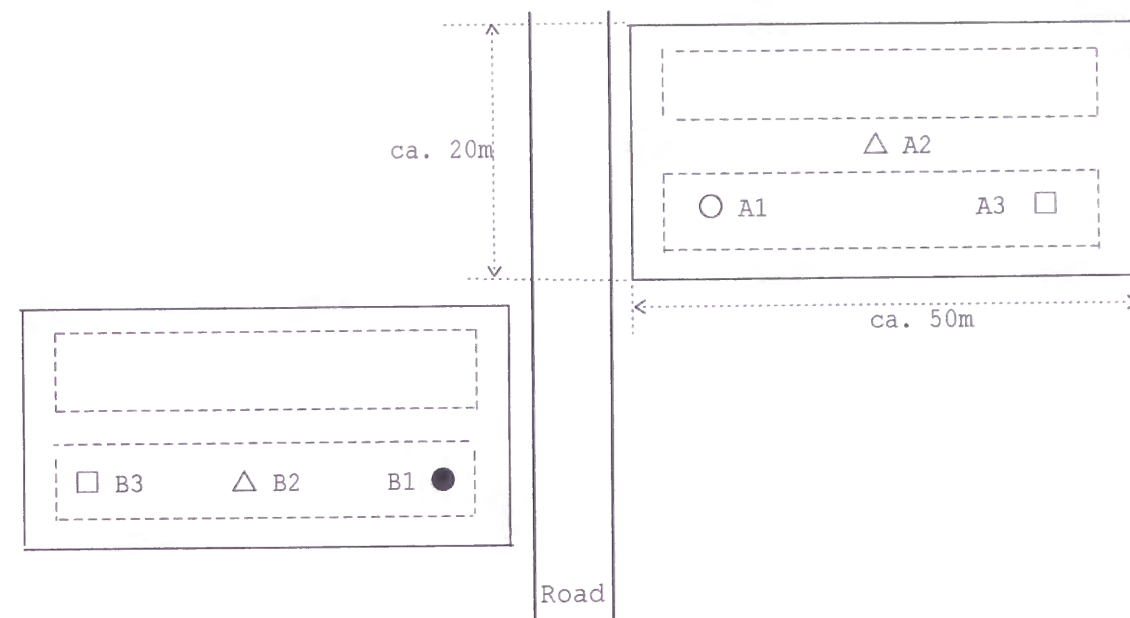


Figure III-1. Investigated points in the field for procymidone residue in soil

Two greenhouses for strawberry production are constructed in the dotted line, which were fumed with procymidone once a year (field A 1984-88, field B 1985-89) in late November or early December.

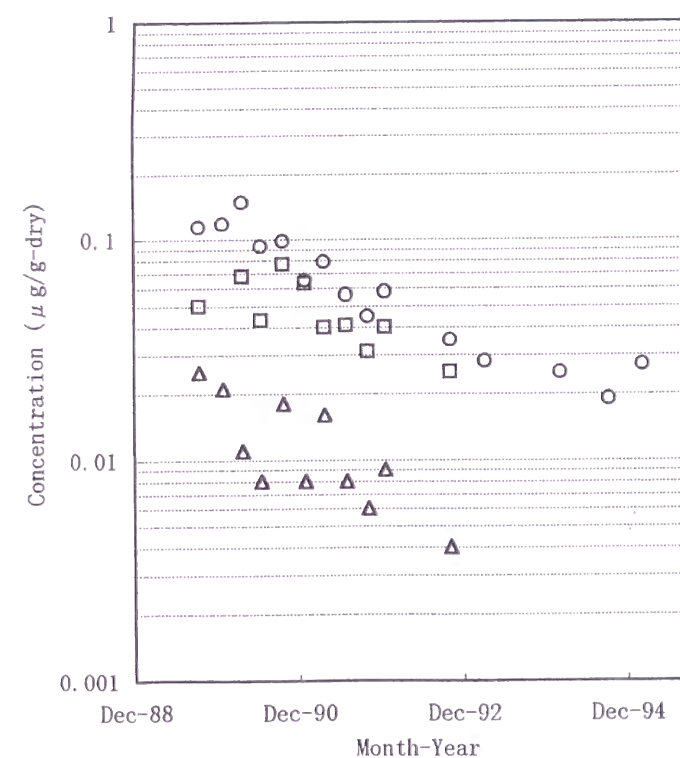


Figure III-2. Persistence of procymidone in field A

○, □ ; A1, A3 are in the greenhouses which had been fumed with procymidone.

△ ; A2 is between the greenhouses.

イチゴ果実はそのまま検体とし、その他については地上 1 cm のところで茎葉部と茎根部に分け、数分間の水洗いにより土をよく落とした後に、プロシミドンの残留を測定した。キクナの茎根部については比較的高い移行が検出されたので、さらに主根と毛根に分けて測定した。

2-4. 分析操作

土壌は、乾燥重量として 10 g を取り、アセトン 50 mL を加え、5 分間超音波処理を行い、30 分放置後さらに 5 分間超音波処理し、東洋濾紙 No. 5A により濾過し、残渣をアセトン 5 mL で 3 回洗った。濾液と洗液とヘキサン 50 mL そして 10% NaCl aq 100 mL を合わせ、5 分振とうした。下層を棄てヘキサン層を 10% NaCl aq 50 mL で 3 回洗い、脱水、留去し、残留物をヘキサンに溶解した。ヘキサン溶液をフロリジルカラム (10% 含水、3 g、12 mm φ) に負荷し、ジエチルエーテル/ヘキサン (85+15) を 30 mL 流下した。流出液を、40℃で留去し、ヘキサンで 2 mL として検液とし、電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフ (GC-ECD) で定量した。

農作物は、生重量で 10 g を取り、アセトン 50 mL と合わせホモジナイズしたのち、土壌と同様に処理した。ただし、キクナはクロマトグラム上の妨害が著しいため、フロリジルカラムについて、ジエチルエーテル/ヘキサン (97.5+2.5) を 30 mL 流下しこれを捨て、ジエチルエーテル/ヘキサン (85+15) を 30 mL 流下した。流出液を、40℃で濃縮し検液とした。ミツバは、キクナと同様に処理しても、測定が困難であったので、検液をアセトニトリルで 1 mL とし、その 250 μL を液体クロマトグラフ (LC) に注入し、プロシミドン溶出部分を分取した。分取液と 10% NaCl aq 5 mL を合わせ、ヘキサン 2.5 mL で 2 回抽出した。ヘキサン層を合わせ 10% NaCl aq 食塩水 10 mL で洗い、脱水、留去し、残留物をヘキサンに溶解して 1 mL として検液とした。

プロシミドンの回収率および定量限界は、土壌とミツバ以外の野菜で $90 \pm 7\%$ 、 $0.005 \mu\text{g/g}$ 、ミツバで $78 \pm 19\%$ 、 $0.01 \mu\text{g/g}$ であった。

2-5. 分析装置および条件

GC-ECD：装置；HP-5890、カラム；J&W DB-1、DB-17 $0.25 \mu\text{m} \times 0.25 \text{ mm}\phi \times 30 \text{ m}$ 、昇温； $140^\circ\text{C} (1 \text{ min}) \rightarrow (10^\circ\text{C}/\text{min}) \rightarrow 300^\circ\text{C}$ 、注入口；He、150 kPa、 230°C 、注入；スプリット (50:1)、3 μL、検出器；N₂、80 mL/min、 300°C

ガスクロマトグラフ質量分析計：装置；HP-5890、HP-5971、カラム；HP Ultra-2 $0.11 \mu\text{m} \times 0.20 \text{ mm}\phi \times 25 \text{ m}$ 、昇温； $110^\circ\text{C} (1 \text{ min}) \rightarrow (10^\circ\text{C}/\text{min}) \rightarrow 300^\circ\text{C}$ 、注

入口；He、50 kPa、 200°C 、注入；スプリットレス、1 μL、イオン化；EI

LC：装置；Waters 510、712、991、カラム；Shodex DS-613 $6 \text{ mm}\phi \times 150 \text{ mm}$ 、移動相；水/アセトニトリル (10+90)、0.8 mL/min、注入量；50 μL、分取範囲；ca. 7-9 min

3. 結果および考察

3-1. 土壌残留の状況

圃場 A の各地点における PRCM 残留濃度の推移を Figure III-2 に示した。A1 地点は調査開始から 1 年間の平均で $0.10 \mu\text{g/g-dry}$ 、A2 地点、A3 地点は A1 地点のそれぞれ 2/3、1/5 程度の濃度であった。A3 地点の残留濃度がとくに低いのは PRCM がハウス内で薫煙されるため、ハウス外である A3 地点の土壌への移行が少なかったことによるものと考えられる。また、A1、A2、A3 地点がその濃度比を保って減少していることは、PRCM が土壌に固着されやすいことを示唆している。圃場 B についての各地点における PRCM の残留濃度の推移を Figure III-3 に示した。ハウス内 3 地点から $0.059-0.14 \mu\text{g/g-dry}$ と圃場 A と同レベルの PRCM が検出され、経年推移も同様であった。

3-2. 土壌残留の定性確認

土壌中の濃度として $0.1 \mu\text{g/g}$ を上回った検液について、マスキロマトグラムを測定した結果の 1 例を Figure III-4 に示した。図中上段のように、トータルイオンクロマトグラムで単独ピークが得られ、このピークのマススペクトルは、下段のように PRCM の分子イオンである $m/e = 283$ 、その同位体イオンである $m/e = 295$ 、そして主たるフラグメントイオン $m/e = 96$ が標準品と同様の割合でみられた。このことから、土壌中に PRCM が残留していることが定性確認された。後に述べる作物移行についても同様に定性確認された。

3-3. 土壌中の第三、四半減期

地点 A1、B1 の約 5 年間の PRCM 濃度の推移について回帰分析を行ったところ、PRCM の土壌中の半減期はそれぞれ 2.1、2.4 年程度、その 95% 信頼区間は 1.7-2.7、1.8-3.7 年と推定された。一方、河野ら (1985) は宮崎県内の圃場で施用から 60 日間調査し、PRCM の土壌中での半減期は施設内では 115 日、露地では 54 日であったと報告している。また、Walker and Sarah (1990) も、施用から 70 日までの減少過程を追跡し、70 日程度で半減したことを報告している。これらの結果は、著者の推定値と

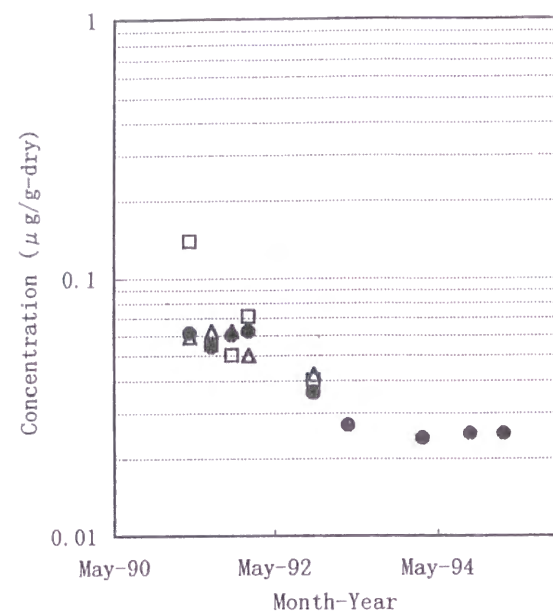


Figure III-3. Persistence of procymidone in field B
●, △, □; B1, B2, B3 are in the greenhouses which had been fumigated with procymidone

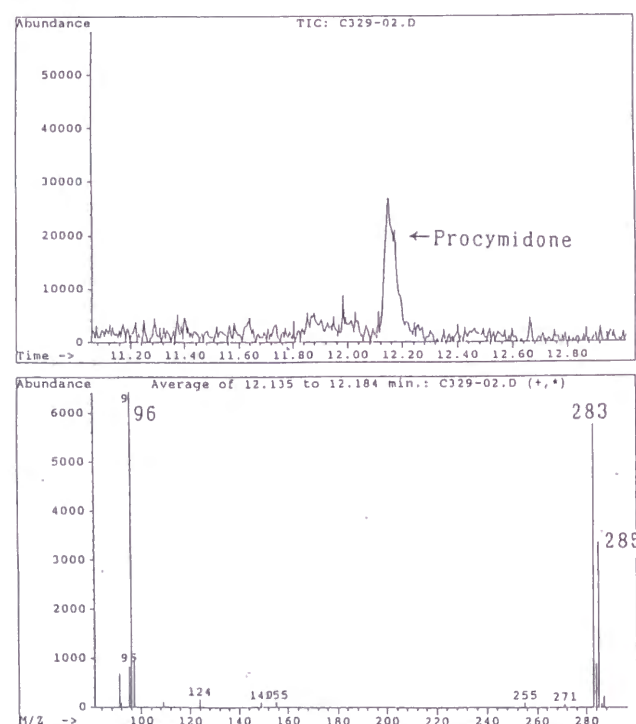


Figure III-4. Masschromatogram of the soil sample detected the residue of procymidone

5-10 倍もの開きがある。この理由としては、土壌特性、ハウスの設置の有無等の条件も考慮する必要もあるが、調査時期の相違が主因である可能性が高い。すなわち、Edwards (1966) が総括するように、土壌中の農薬の減少過程は四つの半減期により説明され、土壌吸着後数週間から一年以内の減少は第三半減期により、一年以上経ったあとの減少は第四半減期により表現されると言われる。従って、河野ら (1985) および Walker and Sarah (1990) は、PRCM の第三半減期を報告し、著者は第四半減期を捉えたものと考えられる。

ちなみに、他の農薬の第三、第四半減期については、いくつかの報告がなされている。能勢 (1987) は、ベノミルでそれぞれ 15 日と 266 日、イソプロチオランでそれぞれ 9.4 日と 437 日、トリアジメホンでそれぞれ 4.1 日と 651 日、フェナリモルでそれぞれ 24 日と 442 日となると推定した。また、湯島ら (1973) は、 γ -BHC の土壌半減期が 5 週間から 15-20 週間に、ディルドリンのそれが 9 週間から 4-7 年に、DDT では 18 週間から 5-8 年にも延びるとしている。中村 (1990) も、ディルドリンについて使用から 1 年毎に測定し、はじめの一年で約 1/3 に減少したあと 10 年間 0.1ppm 前後の値で推移したと報告している。農薬の長期的残留ならびにその半減期は、農薬の使用から 1 年以上経過した後の調査によって初めて明らかに出来るのに対し、農薬取締法に示された土壌残留性の検定の方法は、「農薬の使用の直後における採取の時から、1 年未満に採取した試料について、……その残留量の分析値を比較し、二分の一以下に減少した値が確実に示されているかどうかを確認する。」(農林省告示, 1971) と明記されている。すなわち、現行の農薬取締法では、登録審査時に長期的な半減期を検討しない考え方になっている。今回の調査では、第三半減期を測定することはできなかったが、A、B 圃場での PRCM の第四半減期は 2.2 年程度であった。

3-4. 土壌から作物への移行

圃場 A、B のハウス内で、1990、91 年に栽培された野菜について、PRCM の移行の有無を調査した結果を Table III-1 に示した。イチゴの実からは 3 回とも検出されなかった。一方、野菜についてはククナは茎根部を除いて 0.005-0.037 $\mu\text{g/g-raw}$ の範囲であった。ククナは茎葉部は他の野菜と大差ないものの、茎根部に相当量の含有を認めた。そこで、主根と毛根に分けて測定したところ、主根は茎葉部と同程度であったのに対し、毛根から土壌の 5 倍を超える PRCM が検出され、高度の生物濃縮性が示唆された。土壌から作物への農薬の移行を評価する指標としては、作物中の農薬濃度を土壌中の濃度で除して「吸収率 (%)」と呼ぶ場合が多い。今回の調査結果からハウレンソウ、大根

Table III-1. Procymidone concentrations in the crops planted in the greenhouses where procymidone levels in the soil ranged 0.06-0.14 µg/g-dry.

Crop	Concentration (µg/g-raw)				
	Fruit	Foliage	Root	Main root	Root hair
Strawberry(3times)	nd ^{a)}	nd	nd		
Crown daisy		0.005	0.20		
Crown daisy		0.016		0.021	0.84
Japanese honeysort		0.017	0.036		
Radish		0.013	0.007		
Spinach		0.005	0.018		
Komatsuna ^{b)}		0.010	0.009		

a) Not detected (<0.005 µg/g-raw)

b) *Brassica Rapa*

Table III-2. Uptake rates to crops of organochlorine insecticides and procymidone

		Uptake rate (%)						
Crop	Article Pesticide	Lichtenstein(1970)			Suzuki(1973)		This study	
		DLD ^{a)}	HCE ^{b)}	γ-CD ^{c)}	α-, β-BHC ^{d)}	DLD	END ^{e)}	Procymidone
				γ-, δ-BHC				
Spinach					19 8	4	3	8
					22 6			
Radish root		10	20	3	6 5	4	9	10
		11	18	3	7 2			
Radish foliage					19 10	2		15
					13 12			

a) Dieldrin, b) Heptachlorepoide, c) γ-Chlordane

d) Benzenhexachloride, e) Endrin

の吸収率を求めると、野菜の可食部で5-10%となった。Table III-2には、Suzuki et al.(1973)と Lichtenstein et al.(1970)が示した有機塩素系殺虫剤の吸収率と本研究の結果とを同時に示した。これらは、ほぼ等しい値で、PRCMは殺虫剤と殺菌剤の違いはあるものの土壌残留と作物移行については有機塩素系農薬の範疇に入ると見ることが妥当と思われる。PRCMについての環境庁の登録保留基準は、果実 3 µg/g、野菜 2 µg/g、芋類 0.2 µg/g、豆類 2 µg/g と告示されている。今回の調査結果では、年に1回を5年間、延べ5回程度のPRCMの薫煙による土壌残留の結果として、根菜類に10⁻² µg/g程度までの移行に止まった。しかし、本剤は1作付けについて最高5回までの使用が認められていて、このような使用が実行されると、土壌残留とその結果としての作物への移行として、根菜類などで10⁻¹ µg/g程度の濃度が予想される。

4. 要約

殺菌剤プロシミドン (PRCM) が、使用され約1年経過した二つの農耕地の土壌残留調査を行ったところ、0.05-0.14 µg/g-dry 程度の残留を認めた。約4年間の継続調査による残留濃度の推移について回帰分析を行った結果、PRCMの土壌中の第四半減期はそれぞれ2.1、2.4年、その95%信頼区間は1.7-2.7、1.8-3.7年と推定された。さらに、この農耕地において栽培された作物への移行を調査したところ、イチゴからは検出されなかったものの、野菜の可食部で0.005-0.017 µg/g-raw程度の移行を認めた。これらの結果から、PRCMが残留性が高く、作物移行性のある有機塩素系農薬の範疇に入ることが示唆された。

第2節. 有機塩素系殺虫剤ディルドリン、クロルデンの土壌残留性

1. 緒言

ディルドリンなどの有機塩素系殺虫剤は、高い残留性および発癌性などの毒性のため、1971年に国内での農薬としての使用を禁止された。しかし、これらの殺虫剤は、この10年でも土壌残留の結果として、国内各地で食品中の残留事例が散見されてきた(吉田ら, 1988, 92; 鳥取県衛生研究所, 1988; 栃木県衛生研究所, 1989; 小川ら, 1991; 望月ら, 1991; 奈良県衛生研究所, 1992; 横浜市衛生研究所, 1993)。

有機塩素系殺虫剤の多くおよびダイオキシン、PCBは、近年では内分泌系攪乱物質である(Jacobson et al., 1985; Kubiak et al., 1989; Colborn et al., 1996;

Cadbury, 1997)といわれ、これまで問題とされていなかった微量の残留による生物界への影響の再検討が求められている。

本節では、いくつかの農耕地土壌を調査し、ディルドリンおよびクロルデンの残留を認め、その推移を長期にわたり追跡し、第四半減期の見直しを行った(Nagami, 1997c)。

2. 方法

2-1. 試薬および標準品

殺虫剤標準溶液:ディルドリン、*trans*-クロルデン、*cis*-クロルデンおよび *trans*-ノナクロルは和光純薬製農薬標準品をトルエンに溶解し、適宜、希釈、混合して用いた。その他は、前節と同様である。

2-2. 調査および前処理

調査した農耕地は、前節のA、Bに加えて2圃場(C(20 m x 20 m)、D(50 m x 20 m))で、いずれも奈良市横井町(奈良盆地東北部)にある。圃場C、Dについても圃場A、Bと同様に水田と畑が交互に作付けされている。調査は、圃場Aが1990年4月から、圃場Bが1991年4月から、圃場Cが1991年10月から1998年まで、原則として6ヶ月に1回、表面から約15cm深さまでを移植ゴテにより採取し、2 mm以上の礫および植物片を取り除き試料とした。圃場Dは、1991年10月に1回調査した。1971年以前には、圃場Cではアルドリン製剤またはディルドリン製剤が、また、圃場A、Bではクロルデン製剤またはヘプタクロール製剤が使用されていたが、その使用量は不明である。

土性は圃場A、B、C、Dそれぞれ、砂壤土、壤土、壤土、砂壤土であった。各試料における含水率は前節と同様に測定した結果、4圃場ともに畑状態で10-30%、水田状態で30-60%、であった。

2-3. 分析操作、分析装置、分析条件

前節と同様に行った。ただし、フロリジルカラムからの溶出液としては、ジエチルエーテル/ヘキサン(2+98) 30 mLを用いた。

3. 結果および考察

3-1. ディルドリン

4圃場のうち圃場Cよりディルドリン(DLD)を0.05 µg/g-dry程度検出した。DLD

を検出した検液について、マスキロマトグラムを測定した結果をFigure III-5に示した。図中上段のように、トータルイオンクロマトグラムで単独ピークが得られ、このピークのマススペクトルは下段のように、DLDの分子イオンおよび主たるフラグメントイオンが標準品と同様の割合でみられた。よって、土壌中にDLDが残留していることの定性確認とした。

この残留の原因としては、1971年まで農薬として認められていたアルドリンが使用され土壌中でDLDに代謝されて、またはDLDが使用され、そのまま残存しているものであると推察される。

このDLD残留につき、約6年間の追跡調査を行ったところ、土壌中DLD濃度の経年推移はFigure III-6のようになった。この推移について回帰分析を行ったところ、圃場内2地点での第四半減期はそれぞれ28年と27年、その95%信頼区間は13年～無限大および12年～無限大と算出された。

Table III-3には、DLDの第四半減期についての日本および欧米の研究報告のいくつかを報告年順で列挙したが、1970年代には大きく相違する報告が混在していた。すなわち、宮部ら(1973)は名古屋市内で2年間の調査を行い、またSuzuki et al.(1975)は北九州市内で1.5年間の調査を行い、両者ともDLDの土壌中濃度は減少がみられないか僅かにみられる程度で、DLDの残留は長期に及ぶだろうと報告した。その一方で、半減期1-2年とする報告が4つあり、とくに、川原(1973)の報告値、1年程度は農林省としての当時の見通しであったものと思われる。このような開きは、1960、70年代の国外の報告でも同様であった。Edwards(1966)は、1965年以前の13の研究を総括し2年程度であるとした。Lichtenstein et al.(1970)は、米国ウィスコンシン州における調査から4年と、またFreeman et al.(1975)は、米国オハイオ州における調査から3年と報告した。一方、Hermason et al.(1971)は米国カルフォルニア州における調査から13年と報告した。以上のように、1960、70年代においては、DLDの第四半減期の報告値には大きな開きがあったが、その後調査が続くに従って「長期に残留する」という報告だけになった。すなわち、埼玉県農業試験場の中村(1990)は、県内の農耕地50地点を1971年から1986年まで調査した結果を平均し、土壌中のDLDは、「1971年では0.288 ppmであったが、1972年の調査では0.088 ppmまで減少したものの、その後の減少は認められず、……0.1 ppm前後の値で推移した」、と報告した。また、Martijn et al.(1993)は、オランダの農耕地において、「p,p'-DDTの第四半減期は約20年で、DLDはそれ以上であった」と報告した。筆者の調査におい

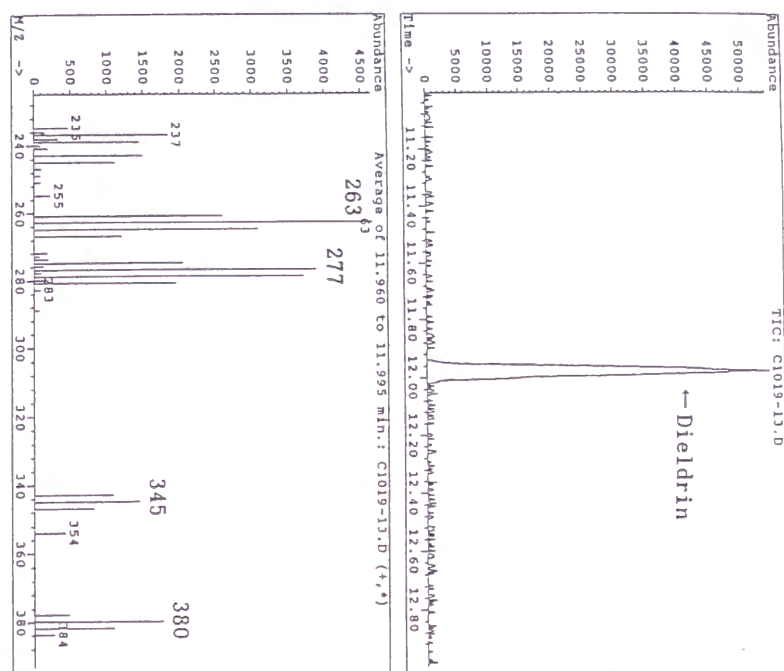


Figure III-5. Masschromatogram of the soil sample detected the residue of dieldrin

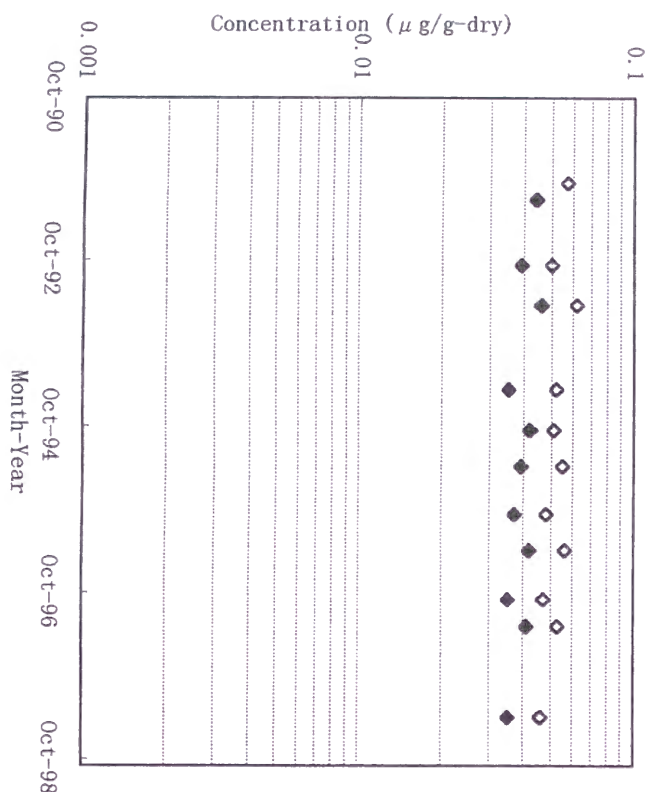


Figure III-6. Persistence of dieldrin in an agriculture field
◇, ◆ ; Field C north, south

Table III-3. Reported values of forth half-life^{a)} of dieldrin in the agricultural land of temperate zone or colder

Area/region	Forth half-life (years)	Soil character	Average temperature (°C)	Average rainfall (mm/year)	Report
In Japan					
Kouchi	1	Clay loam	(16) ^{b)}	(2600)	Nishimoto(1971)
Japan	1	—	—	—	Kawahara(1973)
Kouchi	1	—	(16)	(2600)	Ishimoto(1973)
Nagoya	Long ^{c)}	Clay, Silt, Sand	(15)	(1600)	Miyabe(1974)
Hiroshima	1	Gray lowland Soil	(15)	(1600)	Hankawa(1974)
id.	2	Volcanic ash ando soil	id.	id.	id.
Kitakyuushuu	Long ^{c)}	—	(16)	(1600)	Suzuki(1975)
Saitama	Long ^{d)}	—	(14)	(1100)	Nakamura(1990)
Nara	27	Silt	(14)	(1300)	This study
USA & Europe					
Reviews of 13 reports	2	—	—	—	Edwards(1966)
Wisconsin USA	4	Carrington silt loam	7.3	766	Lichtenstein(1970)
California USA	13	Holtville sandy clay	(13)	(500)	Hermason(1971)
Ohio USA	3	Berks silt loam	(11)	(930)	Freeman(1975)
Netherlands	>20	—	9	700	Martijin(1993)

a) Articles which clearly reported the fourth half-life are cited, and articles by which I could read the fourth Half-life clearly are also cited.

b) Figures in the parentheses were cited the value of the station near by the researched fields from "Chronological scientific tables 1998 (Japan)" (Tokyo Astronomical observatory 1997)

c) A little or no decrease of dieldrin residues in the field soils were observed in the experimental term.

d) The average of dieldrin residue amounts in 50 field soils was 0.288 ppm in 1971 and decreased to 0.088ppm in 1972, but did not decrease in following 15 years at the level of 0.1 ppm.

ても、27 年程度はあるのではないかと推察された。

3-2. クロルデン

圃場 A、B よりクロルデン製剤またはヘプタクロル製剤の成分の中で比較的残留しやすい *trans*-クロルデン (tr-CD)、*cis*-クロルデン (cis-CD) および *trans*-ノナクロル (tr-NC) を検出した。いずれの圃場でも、クロルデン製剤またはヘプタクロル製剤の成分の中で比較的消失しやすいヘプタクロル (HC)、オキシクロルデン (Oxy-CD) および HC の代謝物であるヘプタクロルエポキシド (HCE) は検出しなかった。調査期間を通じて 3 物質の検出量の割合は tr-CD:cis-CD:tr-NC=10:4-5:4-7 程度で大きな変動はなかったので、その和 (クロルデン類濃度) をとると、調査当初で圃場 A、B それぞれ 0.015、0.020 $\mu\text{g/g-dry}$ 程度の残留であった。

クロルデン類 (CDs) を検出した検液について、マスキングマトグラムを測定した結果を Figure III-7 に示した。図中上段のように、トータルイオンクロマトグラムで tr-CD、cis-CD および tr-NC それぞれのリテンションタイムに単独ピークが得られ、下段には一例として tr-CD にあたるピークのマスペクトルを示したが、主たるフラグメントイオンがそれぞれ対応する標準品と同様の割合でみられた。よって、土壤中に CDs が残留していることの定性確認とした。

圃場 A、B の CDs 残留の原因としては、①比較的消失しやすい HC、HCE および Oxy-CD が検出されておらず、古い汚染である②圃場 C、D で検出されていない③ A、B 両圃場の周囲 100 メートル以内に家屋はない、の三点から、1971 年まで農薬として認められていたヘプタクロル製剤またはクロルデン製剤が使用され、その成分として含まれていた tr-CD などが残留したのではないかと推察した。

さらに 5 年および 4 年にわたる追跡調査を行ったところ、CDs 濃度は Figure III-8 のように推移した。この推移について回帰分析を行ったところ圃場 A、B における CDs の土壤中の第四半減期はそれぞれ 7 年と 6 年、その 95%信頼区間は、それぞれ 5-11 および 5-9 年であった。

農耕地における CDs の第四半減期については、国内では報告されていない。国外では、Edwards (1966) は 1 年、Hermason et al. (1971) は 5 年と報告した。筆者の結果は、DLD と同様に、Edwards (1966) との開きが大きく、Hermason et al. (1971) に近いといえる。

また、クロルデン製剤は、1971 年に農薬としての使用を禁止されてから、1986 年までに約 16,000ton の原体が輸入されシロアリ防除剤として使用されてきた (植村ら、

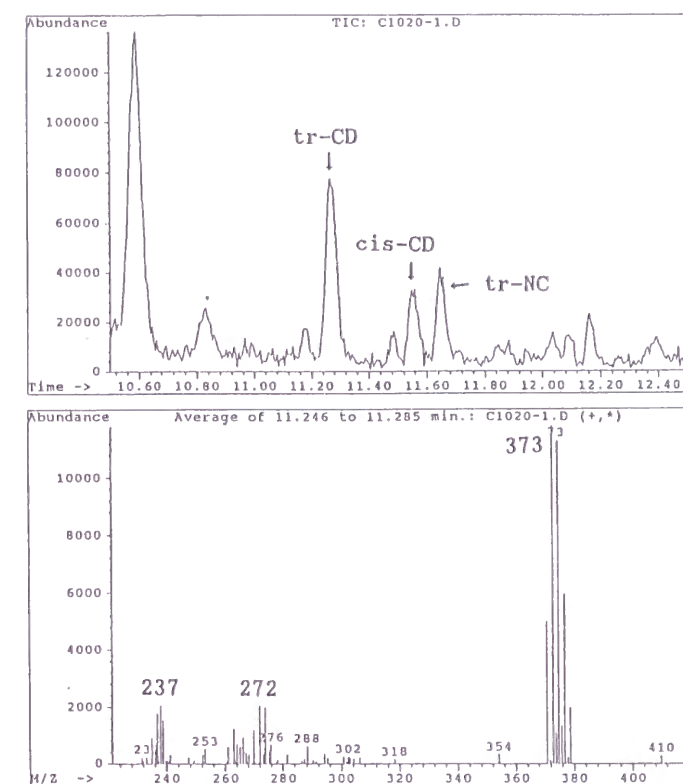


Figure III-7. Masschromatogram of the soil sample detected the residues of chlordanes

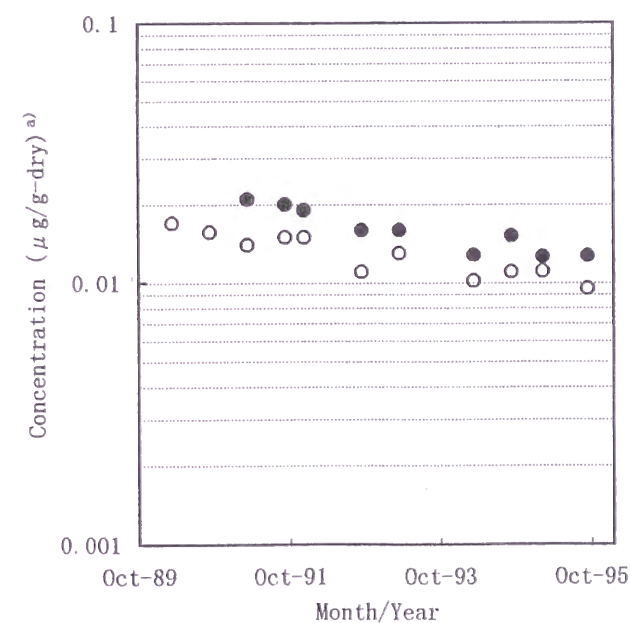


Figure III-8. Persistences of chlordanes in two agriculture fields
○ ; Field A ● ; Field B
a) Figure represents the sum of *trans*-chlordanes, *cis*-chlordanes and *trans*-nonachlor.

1988)。本剤が施用された家屋の取り壊し後の残土については、 $10^2 \mu\text{g/g}$ 以上の残留が予想され(安田ら, 1991)、注意が必要と考える。ちなみに、DLD も 1972-1981 年の間に原体量で 380ton 輸入され、シロアリ防除剤として使用されてきた。CDs と同様の注意が必要と思われる。

4. 要約

四つの農耕地について、1970 年代前半以来用いられていない有機塩素系殺虫剤の土壌残留の経年変化を調査した。

一つの圃場より、ディルドリンを $0.05 \mu\text{g/g-dry}$ 程度検出した。6 年追跡調査を行ったところ、この圃場におけるディルドリンの第四半減期は 27 年程度、その 95%信頼区間は 12 年～無限大と算出された。

二つの圃場よりクロルデン類をそれぞれ 0.015 、 $0.02 \mu\text{g/g-dry}$ 程度検出した。それぞれ 5 年ならびに 4 年間追跡調査を行ったところ、二つの圃場におけるクロルデン類濃度の土壌中の第四半減期はそれぞれ 7 年と 6 年、その 95%信頼区間は、それぞれ 5-11 および 5-9 年であった。

第Ⅳ章 総合考察

筆者は、農薬などの危険度を評価するための重要な因子である、曝露量および環境動態の把握を目途に、残留分析法の簡便化、不明であった農薬の残留実態の調査、および環境残留特性の再検討を行ってきた。

第Ⅰ章では、3 節に分け、それぞれ性質の大きく異なる農薬および有機スズ化合物の残留分析法を新規に開発した。

第 1 節では、10 種の殺菌剤の同時分析法の開発を行った。これらの殺菌剤を含む農薬の多くは、オクタノール/水分配係数の対数 ($\log\text{Pow}$) が 2 以上である。これらは、アセトンなどにより作物から抽出し、酢酸エチルなどに転溶し、フロリジル、シリカゲルなどのカラムによる精製ののち、ガスクロマトグラフィー (GC) または液体クロマトグラフィー (LC) により定量される。筆者の提案した分析法は、pH 中性で安定に抽出される $\log\text{Pow}$ が 2 以上の農薬に広く適用できるものである。

これらの農薬の中には、トリフルミゾール、ピリフェノックスのように、酸性下では不安定で中性付近で安定に抽出されるものがある一方、キャプタン、クロロタロニルなどのように中性付近では、不安定で、酸性側で安定に抽出されるものなどがある(後藤・加藤, 1987)。

現在、国内での残留分析方法の検討の中心になっている厚生省の残留農薬迅速分析法開発検討委員会(1997)では、単にアセトンのみで抽出し、回収率を検討しているが、pH を酸性あるいは中性に保持して検討しておく必要性が指摘できる。

また、精製に用いるフロリジルは含水させることを提案したい。活性化フロリジルは、 $\log\text{Pow}$ が 5 以上の古典的な有機塩素系殺虫剤の相互分離には優れているが、現在主流となっている $\log\text{Pow}$ が 2-4 程度の農薬の一部に対して、しばしば不可逆吸着を起こさせるためである。また、活性度の管理も容易ではない。含水させることによりある程度不活性化させることになるが、活性度を一定に保て、多成分分析法への適用が有利になると考える。

本節ではまた、グラジエント LC とダイオドアレイ検出器を用いての残留分析が定量、定性手段として有用であることを実証した。グラジエント LC では、ベースラインのドリフトは避けられず、目的ピークの UV スペクトルは、ドリフトの上に乗ることになり定性性が疑問視されていた。しかし、ベースライン補正機能を用いることにより、ピーク高さで数 mAU、検体中の残留量で、 $10^{-2} \mu\text{g/g-raw}$ の桁まで定性確認できることを

明らかにできた。

第2節で対象としたマレイン酸ヒドラジドのように、logPowが2を下回るような物質は、液々分配の後、LC分析を行うことが有用でまた安価であり、このような方針が多成分分析法を成功させている。すなわち、合成抗菌剤の残留分析公定法(厚生省生活衛生局, 1990)は各剤について個別に分析することを要求し、それぞれに煩雑な方法であったが、村山ら(1991)は13種の抗菌剤について上記のような方針で一斉分析を可能とした。さらに、永美ら(1992)はこの方法で2種の抗菌剤についても分析可能であることを報告した。今後、質量分析計などLC用検出器の発展により分析能力の向上が期待される。水溶性農薬でしばしば食品残留が問題となるアセフェート(logPow -0.96, Geen et al., 1984) およびメタミドフオス(logPow -0.8, 上杉ら, 1997)についても、現在は水層を塩化ナトリウム等でほとんど飽和溶液とし、酢酸エチルで抽出するといった前処理が行われている。しかし、これでは液々分配でのクリーンアップはほとんど期待できずクロマトグラフィー装置に負担をかけてしまう。今回マレイン酸ヒドラジドに適用したような液々分配の水側を取る方針が有用となる可能性は高い。

第3節で対象としたトリブチルスズ化合物は、陽イオン性と同時に脂溶性(logPow 4.0-4.1/pH 7-10, Arnold et al., 1997)を有する、個性的な化合物であった。しかし、主に用いられてきた精製法はこの特性を十分に利用しているとはいいがたい。この相反するともいえる物性に着目して開発した抽出、精製法はガスクロマトグラフィー分析にも応用できる。また、ここ10年のLC用検出器の改良により環境庁の調査における統一限量限界は確保できる。

第II章では、第I章で開発した分析法を用いて、食品残留について調査した。

第1節で述べたイチゴのウドンコ病対策殺菌剤の残留については、欧米と比べ格段に高いものであった。現在日本の市場を席卷している品種"豊の香"のウドンコ病に対する無防備さが、イチゴ農家を困惑させている(池田, 1991; Tanigawa et al., 1993; 金磯, 1995)。殺菌剤の過度の使用を避けるために、耕種的防除、とくに耐病性の品種への転換を検討する必要があると考える。このことは、巨費を投じて開発された殺菌剤の有効性を長持ちさせることにも繋がる。

日本は、農耕地の単位面積あたりの農薬の投入量は、二位の欧州を5倍以上引き離しての一位である(安藤 1990)。この要因として、品種名、形状、色、キズの有無を偏重する日本の流通業界の要求を、農業生産者が受け入れざるを得ず、必ずしも風土に適していない品種を栽培し、いわゆる"芸術品"を出荷することが強要されてきたと、しば

しば指摘される。このような生産者の置かれた状況により、圃場においては農薬の過度の使用と農薬に耐性を示す病害虫の早期発生との悪循環が起きてきた。このことが環境汚染、食品汚染および農作業者の農薬暴露の増加をもたらしてきた。イチゴ中の殺菌剤の検出状況は、その一端を筆者の調査が捉えたと言えよう。

1990年代も後半に入り、"環境保全型農業"あるいは"LISA (Low Input Sustainable Agriculture)"という概念も定着しつつあり、地方農業試験場でも耕種的防除方法の研究も盛んである(岡山ら, 1997; 白木ら, 1998)。生産現場では、これらの研究成果の活用とともに、気候に適合した品種および作型を見直す必要があろう。一方、流通業者および消費者には、農作物の大きさ、形の不揃い、少々の子ズはあって当然であるなどの意識改革が望まれる。

第2節で述べたマレイン酸ヒドラジドについては、本研究の分析方法を用いることにより、初めて残留実体が明らかとなった。一般的な同時分析方法では検出できない農薬のなかに、食品残留を注意すべき農薬があることを再認識させた。このような農薬としては、ジチオカーバメート系殺菌剤、ベンゾイミダゾール系殺菌剤なども挙げられるだろう。

クロルプロファムおよびマレイン酸ヒドラジドの残留実態は、バレイショの発芽防止剤のように貯蔵、流通段階での管理のため使用される農薬が加工後にも残留し、食品衛生上重要な位置を占めることを改めて認識させるものである。

第3節で述べたトリブチルスズ化合物は、日本における養殖鮮魚中の残留については改善を見たものの、その残留性、海水中の濃度として 10^0 ng/Lという極めて低いレベルで生殖機能の攪乱という毒性を発現する(Gibbs et al., 1987)ことから見て、PCBなどとともに人類が製造した化合物の中でも大きな問題を孕んだ化合物の一つである。地球的視野に立って、使用規制を行ってゆく必要があろう。

第III章では、長期にわたる現地調査により農薬の土壌残留性を見直しを行った。

土壌残留性の高い農薬を規制することは、農薬取締法の1971年改正の骨子の一つである。しかし、土壌残留性の検定の方法は、「農薬の使用の直後における採取の時から、1年未満に採取した試料について、……その残留量の分析値を比較し、二分の一以下に減少した値が確実に示されているかどうかを確認する」(農林省告示, 1971)と明記されている。一方、農薬が使用されてから数週間後から1年までの土壌残留性は、第三半減期で表現され、農薬の使用から1年以上経過した後の長期的残留は、第四半減期によって表されるといわれている。このことは、現在の農薬取締法の求める試験が長

期的残留を把握するものではないことを意味する。

実際、第1節で述べた有機塩素殺菌剤プロシミドンについては、第三半減期は半年以内との報告がいくつかあり(河野ら, 1985; Walker and Sarah 1990)、一方、著者の調査により、第四半減期は2年以上と推定された。ところが、中村(1990)が示した埼玉県内のデータを用いれば、DLD が使用の直後における採取の時から1年未満に四分の一以下に減少したことが示されたこととなり、土壤残留性試験を通過しかねない。農薬取締法の骨子の一つである、土壤残留性の高い農薬の締め出しのためには、第四半減期を把握する必要がある。

このような土壤残留により、プロシミドンは次年に栽培された作物についても土壤から移行した結果として、検出される可能性がある。永山ら(1991)および小林ら(1994)は、東京都に入荷した無農薬あるいは減農薬と称する作物から、プロシミドンを検出しているが、土壤などからの移行を念頭に置いておく必要がある。

さらに、プロシミドン以外にも、現在登録を受けている農薬の中で、第四半減期が1年を上回るものとして、フェナリモル、イソプロチオランなどが報告されている(能勢, 1987)。

第2節で述べたディルドリンの土壤半減期は推定値が27年程度と非常に長いものであった。ディルドリンの他にも、DDT 類、ダイオキシン、PCB、トリブチルスズなど、残留性および微量残留による毒性の両面を再評価を行ってゆくことが求められよう。

本研究で扱った農薬などの種類は、有効成分で400を超えるといわれる農薬のなかではほんの一部に過ぎないが、国、自治体などが行う包括的な環境動態調査および食品残留調査についての調査方針および分析方法の策定のために、本研究が有用な提言となることを願うものである。

第V章 要約

農薬をはじめとして、人工有機化学物質は人間生活の利便性を与える一方で、環境汚染、食品汚染、作業者暴露などを介して、ヒトを含む様々な生物にリスクをもたらしてきた。現在も次々と新たな化合物が合成され、使用前に残留性、毒性の試験は行われるものの、科学的、また経済的制約により十分なものとはいえない。現在は六万以上もの人工有機化合物が使用され、農薬に限っても有効成分で400を上回る有機化合物が使用されていると言われている。また、その危険性故、使用禁止となった有機化合物も多くあるが、それらの環境中の残存量についても明らかになっていないものも少なくない。ヒトを含む生物環境の保全のため、これらの化学物質の毒性、環境動態および食品汚染レベルを把握することが必要であるが、その実体が不明のままである化合物も少なくない。その原因の一つに、環境中あるいは食品中の汚染レベルの定量のための簡便な測定方法が開発されていないことも挙げられる。

著者は、農薬などの環境動態、食品汚染レベルを明らかにすることを目的として、主に液体クロマトグラフィー(LC)を活用して、いくつかの農薬などの簡便な分析方法を研究開発し、まだ実体が明らかになっていない、それらの食品残留レベルの把握を行ってきた。さらに、長期にわたる現地調査による有機塩素農薬の環境残留特性の見直しを行った。

1. イチゴなどで防除の難しい病害である、*Sphaerotheca humuli* を原因とするウドンコ病に対して使用される殺菌剤7種(トリアジメホン, キノメチオネート, フェナリモル, ミクロブタニル, ビテルタノール, トリフルミゾール, ピリフェノックス)に加えて、*Botrytis cinerea* を病原とする灰色カビ病対策に使用され、従来から比較的高濃度の残留が報告されているジカルボキシイミド系殺菌剤3種(イプロジオン, ビンクロゾリン, プロシミドン)の同時分析法を作成した。トリフルミゾールの分解を防ぐため試料を中性の緩衝液とアセトンの混液で抽出し、酢酸エチルに転溶して含水フロリジルカラムで精製を行った。本分析法による、10種の殺菌剤12成分およびその代謝物2成分、合計14化合物の回収率は76-92%であり、液体クロマトグラフ-ダイオードアレイ検出器(LC-DAD) および電子捕獲検出器付きガスクロマトグラフを用いることにより定量下限値を0.01 µg/g-raw以下とすることができた。

開発した分析方法を用いて1992および93年に奈良市内で市販されたイチゴ20検

体について残留調査を行ったところ、ビンクロゾリンを除く 9 殺菌剤が検出され、LC-DAD およびガスクロマトグラフ-質量分析計 (GC-MS) により定性確認された。全ての検出事例について日本の残留基準を上回るものはなかった。

ジカルボキシイミド系殺菌剤が品種を問わず 60-70% の検体から 1 種のみ検出された。この割合は、欧米のいくつかの調査結果の範囲内であった。一方、ウドンコ病対策農薬は、品種"豊の香"からは一つの検体から最高で 5 種が検出され、全検体の平均検出割合は 38% であった。品種"女峰"からは一つの検体から 2 種まで検出され、全検体の平均検出割合は 10% であった。これらの割合は、欧米 (検出割合 <0.4%) に比べ、格段に高いものであった。この結果は、奈良県、福岡県などの農業技術者が指摘する、「1990 年前後に近畿以西のイチゴの市場で品種"豊の香"が急速に売上を伸ばしたが、この品種はウドンコ病に罹病性が高いため、その防除に生産現場が混乱している」状況を反映しているものと推察される。殺菌剤の過度の使用を避けるために、耕種的防除、とくに耐病性の品種への転換を検討する必要があると考える。このことは、巨費を投じて開発された殺菌剤の有効性を長持ちさせることにも繋がる。

2. ポテトチップス中の発芽防止剤、マレイン酸ヒドラジド (MLHD) とクロルプロファム (CIPC) の簡便な同時残留分析法を作成した。バレイショ中での MLHD の主たる存在形態が非結合型 (free-MLHD) であることに着目し、試料を MLHD の溶解度の高いメタノールで抽出した。メタノール抽出液から中性脂質を除くためヘキサンとの液々分配を行った。ここで上層と下層の分離を高めるため、メタノールの 1/5 量のアセトニトリルを加えた。

下層の 1/3 を取り、再度液々分配 (ヘキサン/メタノール/水) を行い、メタノール/水の層を取り、陰イオン交換タイプの分析カラムを用いる LC-DAD により free-MLHD を分析した。

下層の 2/3 については、1 回目の液々分配の下層をヘキサンへ転溶し、含水フロリジルカラムで精製して GC-MS に供し、CIPC を定量した。

本分析法による、MLHD、CIPC の回収率および検出限界は、それぞれ 81 ± 5 、 $79 \pm 4\%$ 、0.1, 0.01 $\mu\text{g/g-raw}$ であった。

開発した分析方法を用いて 1994 および 95 年に市販されたポテトチップス 20 検体について残留調査を行った。free-MLHD は、0.3 $\mu\text{g/g-raw}$ を最高に 20 検体中 5 検体から残留を認め、UV スペクトルにより定性確認した。CIPC は、0.11 $\mu\text{g/g-raw}$ を最高に 9 検体から残留を認めた。両剤の複合検出事例はなかった。すなわち、二剤の

いずれかが検出された割合は、70% であり、ポテトチップス中の発芽防止剤の残留については、両剤の残留実態を把握してゆくことが、重要と考えられた。

本分析法は、ポテトチップス中の free-MLHD の残留実態を明らかにするために、極めて有用な方法といえる。

3. LC による養殖鮮魚に残留するトリブチルスズ化合物 (TBT) の簡便な分析方法を作成した。前処理として、試料をアルカリ・エタノールで分解した後、ヘキサンへ転溶し、ヘキサン層を塩酸食塩水と振盪することによりトリブチルスズクロリド (TBTC) とし、イオン交換カラムにより精製した。

陽イオン交換タイプの分析カラムと紫外吸光光度検出器とを用いる LC により定量できた。本分析法による TBT の回収率および検出限界はそれぞれ、 $87 \pm 4\%$ 、0.1 $\mu\text{g/g-raw}$ であった。

開発した分析方法を用いて 1986 および 87 年に奈良県に入荷した鮮魚について可食部への TBT 残留調査を行った。養殖鮮魚からは、0.8 $\mu\text{g/g-raw}$ を最高として 11 検体中 10 検体から TBT を検出した。一方、天然魚 15 検体からは検出されなかった。当時の養殖鮮魚中の TBT 残留レベルを把握するために、本分析法は有用であった。

4. 有機塩素系殺菌剤プロシミドン (PRCM) が 5 年間使用され、最後の使用から約 1 年経過した二つの農耕地の土壌残留調査を行い、0.05-0.14 $\mu\text{g/g-dry}$ の残留を認めた。これらの農耕地は、奈良市横井町 (奈良盆地東北部) にあり、田、畑両用でき、土性はそれぞれ、壤土、砂壤土である。この地域の平均気温、降水量の平年値は、それぞれ 14℃、1300 mm である。約 4 年間の継続調査による PRCM の土壌中の残留濃度の推移について回帰分析を行った結果、PRCM の土壌中の第四半減期はそれぞれ 2.1、2.4 年、その 95% 信頼区間は 1.7-2.7、1.8-3.7 年と推定された。さらに、この農耕地において栽培された作物への移行を調査した結果、イチゴからは検出されなかったものの、根菜類などの可食部で 0.005-0.017 $\mu\text{g/g-raw}$ 程度の移行を認めた。これらの結果から PRCM は、土壌残留性が高く、作物移行性のある有機塩素系農薬の範疇に入るものと推察された。

5. 奈良市横井町の四つの農耕地について有機塩素系殺虫剤の土壌残留を調査した。これらの農耕地の場所、土性などは前項と同様である。一つの圃場よりディルドリン (DLD) を 0.05 $\mu\text{g/g-dry}$ 程度検出した。約 6 年間の継続調査による DLD の土壌中の

残留濃度の推移について回帰分析を行った結果、この圃場における DLD の第四半減期は 27 年程度、その 95%信頼区間は 12 年～無限大と算出された。この結果は、DLD の土壌半減期が、1980 年以前に見積られた値より、一桁近く大きいことを示すものである。

二つの圃場よりクロルデン類 (CDs) をそれぞれ 0.015、0.02 µg/g-dry 程度検出した。それぞれ 5 年および 4 年間の追跡調査による CDs の土壌中の残留濃度の推移について回帰分析を行った結果、二つの圃場における CDs 濃度の土壌中の第四半減期はそれぞれ 7 年と 6 年、その 95%信頼区間は、それぞれ 5-13 および 4-9 年であった。

第VI章 Summary

Artificial organic chemicals such as pesticides have facilitated certain conveniences to human life but they also pose risks to plants and animals including humans due to environmental pollution, food contamination and worker exposure. The toxicity and persistence of these substances is estimated before marketing, but these estimations are not adequate because of scientific and economic limitations. Currently, 60,000 or more of artificial organic chemicals are commonly used, and new chemicals are being developed and synthesized one after another. As for pesticides, 400 or more chemicals are currently registered. Furthermore, many chemicals have already been banned due to the associated risks. For many of these banned chemicals, the persistent residues in the environment and continuing influences on animals and plants are still not fully understood. Therefore, the protection of the environment requires a better understanding of toxicities and environmental fates of pesticides, but those of many pesticides were not investigated sufficiently. One of the causes of this situation is the lack of a simple yet precise analytical method for residue levels of pesticides in foods and the environments.

The author investigated the environmental fates of the chemicals, particularly food contamination by pesticides, and developed a simple and precise method for detecting residues of pesticides and organotin compounds on using liquid chromatography (LC) mainly, focusing on the residue levels of pesticides and organotin compounds in foodstuffs. Furthermore, the persistence of organochlorine pesticide were re-estimated with long-term field research.

1. A multiresidue analytical method was established for 7 fungicides used to control powdery mildew by *Sphaerotheca humuli* - Myclobutanil, Bitertanol, Triflumizole, Triadimefon, Pyrifenox, Chinomethionat,

Fenarimol —, and 3 dicarboximides — Iprodione, Procymidone, Vinclozolin —, and a market survey was carried out in Nara, Japan. Powdery mildew is a serious problem in the cultivation of strawberries in Japan. The dicarboximides have often been reported as a residue in many foodstuffs.

Homogenization of strawberry samples was carried out after adding the neutral buffer solution and acetone to prevent the degradation of triflumizole. The extract was cleaned up with hydrated florisil column chromatography. Fourteen chemicals were recovered in ranges of 75-92%, and the detection limits of those were lower than 0.01 µg/g-raw by liquid chromatography with diode array detector (LC-DAD) and gas chromatography with electron capture detector (GC-ECD).

This analytical method was used for a market survey in Nara, Japan in 1992-93. The residues of 9 fungicides except vinclozolin were detected in the strawberry samples, and were identified with LC-DAD and gas chromatography mass spectrometry (GC-MS). All the detected substances were below the maximal residue limits in Japan.

Dicarboximides were detected in 60-70% of the strawberry samples for both 'Toyonoka' and 'Nyohou' varieties. The incidence of dicarboximides residues by our survey seemed to be in the mid-range between those detected in North America and Europe.

However, fungicides to control powdery mildew were detected more often in 'Toyonoka' than in 'Nyohou'. The incidence of these fungicide residues shown in our survey seemed to be remarkably high than those of North America and Europe. This result seems to reflect the situation described by agricultural technologists in Nara prefecture as follows: "In the sales of strawberry in Japan, the variety 'Toyonoka' won popularity rapidly in the late 1980's. However, this variety has no resistance to powdery mildew; farmers are at their wit's end, not knowing how to control this fungi." It seems advisable to consider exchanging the variety 'Toyonoka' for one that is more resistant to powdery mildew, in order to decrease worker exposure as well as residues on strawberries, and to retain the effectiveness of these fungicides.

2. A simultaneous analytical method for two sprout inhibitors — maleic hydrazide (MLHD) and chlorpropham (CIPC) — residue in potato chips was established, and a market survey was carried out in Nara, Japan.

Because free-MLHD is the major form in potato, and methanol seems to be a better solvent for MLHD extraction, the sample was homogenized with methanol. The extract was partitioned with hexane to remove the triglyceride. In this process, acetonitrile was added at 20 v/v% of methanol for better separation with hexane layer.

One third of the lower layer was cleaned up for free-MLHD by partitioning in H₂O/methanol/hexane (1+1+1). The H₂O-methanol layer was analyzed by LC with anion exchange column and DAD for free-MLHD measurement.

Two thirds of the lower layer was extracted to hexane, and cleaned up with hydrated florisil column, and was offered to GC-MS for CIPC detection.

The recovery rate and detection limit of free-MLHD were 81±5%, 0.1 µg/g-raw, and those of CIPC were 79±4%, 0.01 µg/g-raw respectively.

This analytical method was applied to a market survey of 20 samples of potato chips purchased from supermarkets in Nara, Japan, in 1994-95. The detection rate of free-MLHD was 25% with a maximal amount of 0.3 µg/g-raw, and that of CIPC was 45% with a maximal amount of 0.11 µg/g raw. There was no sample in which the two sprout inhibitors were detected together, that is to say, the detection rate of for either substances was 70%. This analytical method for MLHD is useful for surveying the residue level of MLHD in potato chips.

3. A LC method detecting residues of tributyltin compounds (TBT) in fresh fish was established, and a market survey was carried out in Nara, Japan.

The muscle of fresh fish was decomposed with alkaline ethanol, and TBT compounds were extracted to hexane, and converted to tributyltin chloride (TBTC) by shaking with HCl·NaCl aq. The solution was cleaned up with ion exchange column, and converted to H₂O·methanol solution.

The H₂O·methanol solution was analyzed by LC with the cation exchange column and UV detector. The recovery rate and the detection limit of TBT were 87±4%, 0.1 µg/g-raw respectively.

This analytical method was applied to a market survey of fresh fish purchased from supermarkets in Nara, Japan, in 1986-87. TBT was detected from 10 of 11 cultured fresh fish samples and the maximal amount was 0.8 µg/g-raw. However, there was no residue detected in the muscles from 15 wild fresh fish. In the late 1980's, this analytical method was useful for surveying the residue level of TBT in cultured fresh fish.

4. Two fields were investigated the persistence of organochlorine fungicide procymidone (PRCM) in soils, and uptake by plants from soils. The fields selected for this study were both in the north east area of Nara Basin in Japan at lat. 34°38N, long. 135°50E. In this region, the average temperature is 14°C and the average rainfall is 1600 mm/year. The soil types in these fields were loam and sandy loam respectively, and the fields have been cultivated for both rice and vegetables. These fields were fumigated with PRCM for 5 years so as to strawberry production, and the residue survey was carried out 1 year after the last fumigation. The residue levels of PRCM were 0.05-0.14 µg/g-dry at the beginning of this study. Regression analyses on the transitions of PRCM residues in two fields for ca. 4 years resulted that the fourth half-lives of PRCM in these soils were 2.1, 2.4 years, and the 95% confidence intervals ranged 1.7-2.7, 1.8-3.7 years respectively.

PRCM translocation from soil to vegetables grown in these fields was detected in the amount of 0.005-0.017 µg/g-raw, whereas there was

no residue detected in strawberry samples.

PRCM persistence in soil and translocation rate to crops suggested that PRCM falls into the category of long-lived organochlorine pesticides.

5. Residues of organochlorine insecticides were surveyed in 4 fields in Nara, Japan, and the residue of dieldrin (DLD) was found in a field with a level of 0.05 µg/g-dry. Regression analyses on the transition of DLD residue in the field for 6.5 years showed that the fourth half-life of DLD was about 27 years in soil, and its 95% confidence interval ranged 12 years to infinity. This result and reports in the 1990's suggested that the fourth half-life of DLD in soil is larger than the values estimated before 1980.

Residues of chlordanes (CDs) were found in two fields. The residual amounts of CDs in these two fields were about 0.015, 0.020 µg/g-dry at the beginning of this study. Regression analyses on the transition of CDs residues in two fields for ca. 5 years resulted that fourth half-lives of CDs were 7, 6 years in these soils, and their 95% confidence intervals ranged 5-11, 5-9 years, respectively.

Currently, there are more than 400 artificial chemicals use as pesticides. However, fewer than 20 pesticides were investigated in this study. Nevertheless, the author hopes this study provides the useful advice for the development of an analytical method and planning for inclusive investigations of environmental fate and food contamination by pesticides.

謝辞

京都大学農学研究科、中原紘之教授には、本論文の機会を与えていただき、懇切なる御指導を賜りました。ここに深謝いたします。同学同科、津田盛也、西岡孝明両教授には、本論文をまとめるにあたり、多大のご教授を賜りました。あわせて深謝いたします。本論文は、筆者が奈良県衛生研究所で行った研究の成果です。同所のみなさんに深謝いたします。最後になりましたが、農耕地土壌中の農薬残留調査は、奈良市横井町の水越真澄氏の御教授、御協力なしには、遂行できないものでした。ここに深謝いたします。

文献

秋山由美, 吉岡直樹, 矢野美穂, 三橋隆夫, 武田信幸 (1997) 農産物中の残留農薬実態調査 (1994-1996年度). 食品衛生学雑誌 38:381-389

Ambrus A., Buys M., Miyamoto J., Otto S. (1991) Analysis of residues of dicarboximide fungicides in food. Pure & Appl Chem 63(5):747-762

安藤 満 (1990) よくわかる農薬汚染. 東京, 千代田, 合同出版:36-37

Arakawa Y., Wada O., Yu T.H., Iwai H. (1981) Simultaneous Determination of trialkyltin homologues in biological materials. J Chromatogr 216:209-217

Arnold C.G., Weidenhaut A., David M.M., Muller S.R., Haderlein S.B. (1997) Aqueous speciation and 1-octanol-water partitioning of tributyl- and triphenyltin: Effect of pH and ion composition. Environ Sci Technol 31(9):2596-2602

Association of Official Analytical Chemists (1995) Official methods of analysis of the AOAC 15th ed. Arlington, Virginia, USA, the said association AOAC 963.24:303-304

Cadbury D. (1997) The feminization of nature. (古草秀子 訳. メス化する自然-環境ホルモン汚染の恐怖-. 東京, 千代田, 集英社, 1998)

Camoni I., DiMuccio A., Bellisai M.S. (1993) Pesticide residues in food samples. Years 1990 and 1991. Istituto Superiore di Sanita, Rome, Italy

Carson R. (1962) Silent spring. (青木梁一 訳. 沈黙の春. 東京, 新宿, 新潮社, 1964)

Cessna A.J. (1991) The HPLC determination of residues of maleic hydrazide in cloves of garlic bulbs following foliar application. Pestic Sci 33:169-176

Colborn T., Dumanoski D., Myers J.P. (1996) Our Stolen Future: Are we threatening our fertility, intelligence, and survival. (長尾 力 和訳. 奪われし未来. 東京, 渋谷, 翔泳社, 1997)

Crain D.A., Guillette L.J., Rooney A.A., Pickford D.B. (1997) Alteration in steroidogenesis in alligators (*Alligator mississippiensis*) exposed naturally and experimentally to environmental contaminants. Environ Health Perspect 105:528-533

Dejonckheere W., Steurbaut W., Drieghe S., Verstraeten R. (1996) Monitoring of pesticide residues in fresh vegetables, fruits, and other selected food items in Belgium, 1991-1993. J AOAC Int 79:97-110

Edwards C.A. (1966) Insecticide residues in soils. Residue Reviews 13:83-122

Frear D.S., Swanson H.R. (1978) Behavior and fate of [14C] maleic hydrazide in tobacco plants. J Agric Food Chem 26:660-666

Freeman H.P., Taylor A.W., Edwards W.M. (1975) Heptachlor and dieldrin disappearance from a field soils measured by annual residue determinations. J Agric Food Chem; 23(6):1101-1105

Geen G.H., McKeown B.A., Oloffs P.C. (1984) Acephate in rainbow trout (*Salmo gairdneri*): Acute toxicity, uptake, elimination. J Environ Sci Health Part B 19(2):131-155

Gibbs P.E., Bryan G.W., Pascoe P.L., Burt G.R. (1987) The use of the the dog-whelk, *Nucella lapillus*, as an indicator of tributyltin (TBT) contamination. J Mar Biol Ass U.K. 67:507-523.

藤浪 嘩, 久田芳夫, 辻 孝三, 三上信可, 細川俊治 (1981) 新殺菌剤スミレックス. 住友化学, 1981-II:16-36

後藤真康, 加藤誠哉 (1987) 増補 残留農薬分析法. 東京:ソフトサイエンス社:164-167

Hermason H.P., Gunther F.A., Anderson L.D., Garber M.J. (1971) Installment application effects upon insecticide residue content of a California soil. J Agric Food Chem 19(4):722-726

半川義行 (1974) 有機塩素系殺虫剤の農作物および土壌中における残留に関する研究. 広島県農試報 35:69-72

本多藤雄 (1988) とよのかの栽培技術. In 農山漁村文化協会. 野菜園芸大百科3 イチゴ. 東

京,同協会:382
Horiguchi T., Shiraishi H., Shimizu M., Morita M. (1997) Effect of triphenyltin chloride and five other organotin compounds on the development of imposex in the rock shell, *Thais clavigera*. Environ. Pollut 95(1):85-91
堀口敏宏 (1998) インボセックス-有機スズが巻貝の種の存続を脅かす-. 水情報 18(1):3-10
Hosokawa S., Murakami M., Ineyama M., Yamada T., Yoshitake A. (1993) The affinity of procymidone to androgen receptor in rat and mice. J Toxicol Scie 18:83-93
市川定夫 (1988) 新公害原論. 東京,新宿,新評社:262-263
池田 弘 (1991) ウリ類,イチゴのうどんこ病に対する DMI 剤の効果. 農薬研究 38(1):58-63
石本 茂,山本公昭,奴田原 誠克 (1973) 高知県における農薬残留対策. 植物防疫 27(10):425-427
Jacobson S.W., Fein G.G., Jacobson J.L., Schwartz P.M. (1985) The effect of Intrauterine PCB exposure on visual recognition memory. Child Devel 56:853-860
金磯泰雄 (1995) イチゴうどんこ病を巡る問題点. 植物防疫 49(6):21-24
Kanaya N., Gill B.S., Grover I.S., Murin A., Osiecka R. (1994) *Vicia faba* chromosomal aberration assay. Mutat Res 310:231-247
金澤 純 (1992) 農薬の環境科学. 東京,千代田,合同出版:76-80,94
金澤 純 (1996) 農薬の環境特性と毒性データ集. 東京,千代田,合同出版
環境庁 (1984) 昭和 59 年度化学物質分析法開発調査報告書:169-176
環境庁 (1994a) CNP の安全評価とこれに対する対応について. 官公庁公害専門資料 29(3):67-68
環境庁 (1994b) 平成 6 年版 化学物質と環境:211-227
柏倉桐子,斎藤晶子,三尾紀子,花井義道 (1995) 日本および諸外国で販売されているじゃがいも,じゃがいも製品に残留するクロロプロファムの調査. 横浜国立大学環境研究所紀要 21:17-22
川原哲城 (1973) 有機塩素系殺虫剤の土壌中における残留と消長. 植物防疫 27(10):402-406
河村葉子,武田明治,内山 充,堺 敬一 (1980) 小麦粉中の有機リン農薬について. 食衛誌 21:70-74
河野謙一,戸高 隆,河野満雄,日高 透 (1985) 殺菌剤プロシミドンの土壌残留について. 宮崎県総合農試だより 2-3
香月繁孝,数賀山 靖,後藤宗玄 (1995) 農薬便覧(第 8 版). 東京,港,農山漁村文化協会,877-879
Kelece W.R., Monosson E., Gamcsik M.P., Laws S.C. (1994) Environmental Hormone Disrupters: Evidence that vinclozolin developmental toxicity is mediated by antiandrogenic metabolites. Toxicol Appl Pharmacol 126:276-285
King R.R. (1983) Gas chromatographic determination of maleic hydrazide residues in potato tubers. J Assoc Off Anal Chem 66:1327-1329
小林麻紀,永山敏広,塩田寛子,二島太一郎 (1992) 野菜,果実中の残留農薬実態調査(平成 3 年度). 東京衛研年報 43:124-129
小林麻紀,永山敏広,塩田寛子,伊藤正子,森野雅代 (1994) 野菜,果実中の残留農薬実態調査(平成 5 年度). 東京衛研年報 45:92-97
国立天文台(1997) 理科年表 1998. 東京,丸善:200-211,308-373
厚生省生活衛生局通知 (1985) 魚介類中のトリブチルスズオキシドについて. 衛乳第 18 号(昭和 60 年 4 月 26 日)
厚生省生活衛生局 (1990) 畜水産食品中の残留物質検査法. 東京,渋谷,中央法規
厚生省生活衛生局通知 (1994) 魚介類中の有機スズ化合物について. 衛乳第 20 号(平成 6 年 2 月 25 日)
Kubiak T.J., Harris H.J., Smith L.M., Schwartz T.R., Stalling D.L. (1989) Microcontaminants and reproductive impairment of the Forster's Tern on

Green Bay, Lake Michigan 1983. Arch Environ Contam Toxicol 18:706-727
栗田浩幸,山内一世,越智壽美子,永野隆夫 (1997) 魚介類の汚染物質調査結果. 静岡県環境衛生科学研究所年報 39:93-95
Lane J.R. (1963) Collaborative study of maleic hydrazide residue analysis. J Assoc Off Anal Chem 46:261-268
Lane J.R. (1965) Collaborative study of maleic hydrazide residue analysis. J Assoc Off Anal Chem 48:744-748
Laughlin R.B., Guard H.E., Coleman W.M. (1986) Tributyltin in seawater: Speciation and octanol-water partition coefficient. Environ Scie Technol 20(2):201-204
Lewis D.J., Thorpe S.A., Reynolds S.L. (1996) The carry-through of residues of thiabendazole, tecnazene and chlorpropham from potatoes following manufacture into potato crisps and jacket potato crisps. Food Addit Contam 13(2):221-229
Lichtenstein E.P., Schulz K.R., Fuhremann T.W., Liang T.T. (1970) Degradation of aldrin and heptachlor in field soils during a ten-year period. J Agr Food Chem 18:100-106
Luke M.A., Masumoto H.T., Cairns T., Hundley T. (1988) Levels and incidences of pesticide residues in various food and animal feeds analyzed by the Luke multiresidue methodology for fiscal years 1982-1986. J Assoc Off Anal Chem ;71(2):415-433
Martijn A., Bakker H., Schreuder R.H. (1993) Soil persistence of DDT, dieldrin, and lindane over a long period. Bull Environ Contam Toxicol 51:178-184
丸山俊郎 (1992) 国際的な規制の動向 In 里見至弘,清水 誠:有機スズ汚染と水生生物影響. 東京,新宿,恒星社厚生閣 :154-156
松永勝彦,久万健志,鈴木祥広 (1996) 海と海洋汚染. 東京,千代田,三共出版:44-46
Михайлова О.Г., Иванов Ю.В. (1989) Экспериментальные исследования по выявлению атерогенной опасности пестицида сумилекса. Гиг Санит 1989; (5):82-83
三島昌夫,丸山武紀,小日山 正剛,村上千秋,熊谷昌士 (1981) 黒鉛炉原子吸光法による魚類中のビス(トリブチルスズ)オキシドの定量. 分析化学 33:T57-60
宮部正樹,丸山吉正,坂部美雄 (1973) 食品中の農薬に関する研究-第 4 報-有機塩素系農薬の土壌中における消長. 名古屋市衛研年報 20:42-46
望月恵美子,山本敬男,深澤喜延 (1991) 果実,野菜中残留農薬の最近 10 年間の動向. 山梨県衛公研年報 35:10-15
森山秀樹,小山圭子,辻 功 (1985) 魚介類中のTBTOの分析法について. 熊本県衛生公害研究所報 15:28-29
森崎澄江,局 伸男,渕 裕一,溝腰利男 (1985) 水産食品中のビス・トリブチルスズ定量法. 大分県公害衛生センター年報 12:23-27
村山三徳,内山貞夫,斎藤行生 (1991) 段階溶出高速液体クロマトグラフィーによる畜水産物中の残留合成抗菌剤の迅速一斉分析法. 食衛誌 32(3):155-160
永美大志,宇野正清,陰地義樹,山添 胖 (1988) 高速液体クロマトグラフィーによる養殖鮮魚中のビストリブチルスズオキシドの定量. 食品衛生学雑誌 29(2):125-129
永美大志,宇野正清,陰地義樹,伊藤重美,北村栄治 (1992) 高速液体クロマトグラフィーによる合成抗菌剤の分析について. 奈良県衛生研究所年報 26:116-119
Nagami H. (1996) Fungicide procymidone residue in agriculture land. Bull Environ Contam Toxicol 56(4):594-598
Nagami H. (1997a) Multiresidue analysis of fungicides in strawberry. Bull Environ Contam Toxicol 58(1):53-60
Nagami H. (1997b) Residue of maleic hydrazide and chlorpropham in potato chips. Bull Environ Contam Toxicol 58(5):764-768
Nagami H. (1997c) Dieldrin, chlordane residues in agriculture land. Bull. Environ. Contam. Toxicol.;59(3):383-388
永山敏広,真木俊夫,舘 公子,飯田真美 (1986) 野菜,果実中の残留農薬実態調査(昭和 60 年

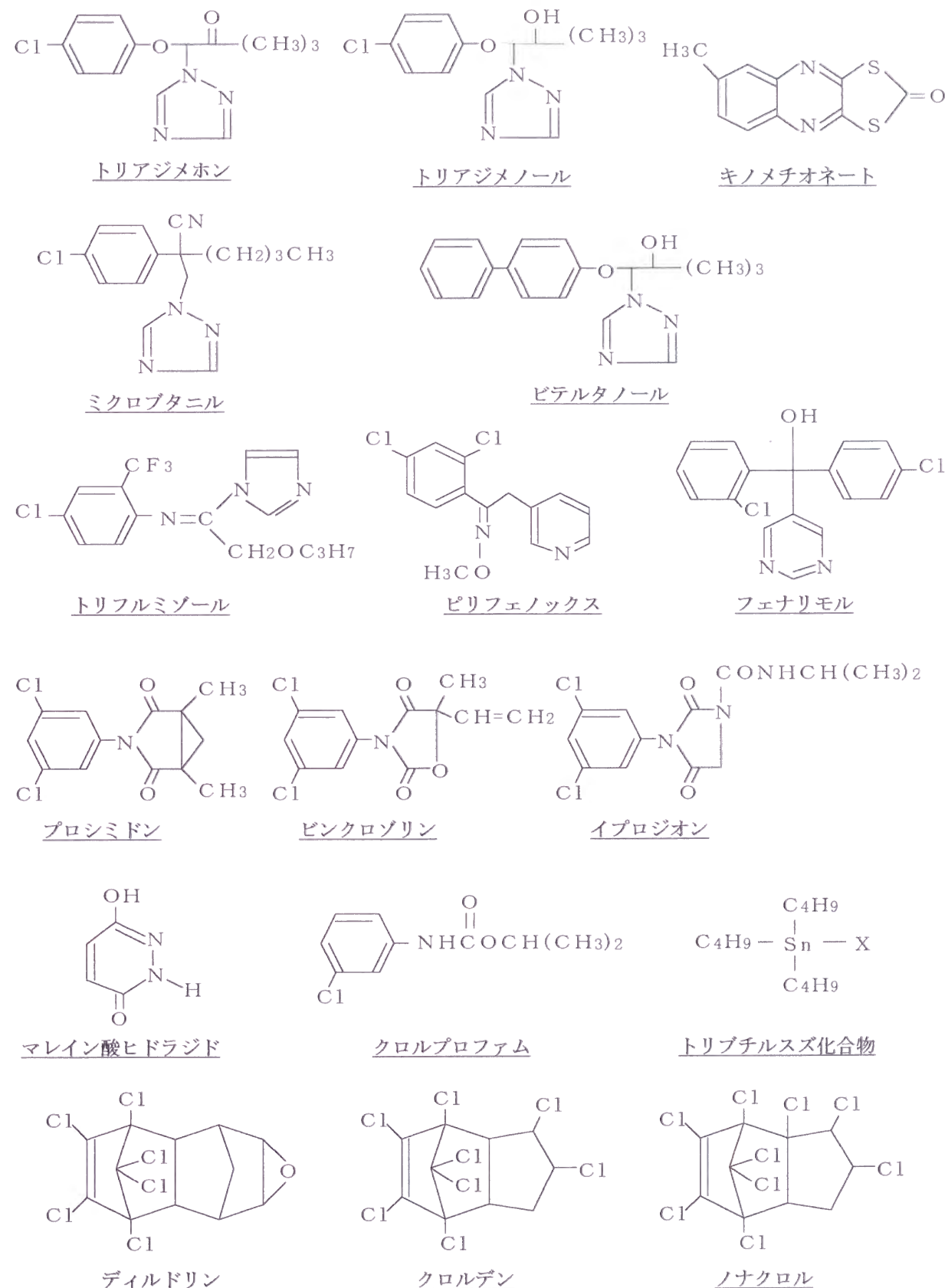
度), 東京衛研年報 37:173-183
永山敏広, 真木俊夫, 飯田真美, 舘 公子 (1987) 野菜, 果実中の残留農薬実態調査 (昭和 61 年度), 東京衛研年報 38:222-228
永山敏広, 真木俊夫, 飯田真美, 舘 公子, 川合由華 (1988) 野菜, 果実中の残留農薬実態調査 (昭和 62 年度), 東京衛研年報 39:130-138
永山敏広, 真木俊夫, 飯田真美, 舘 公子, 川合由華 (1989) 野菜, 果実中の残留農薬実態調査 (昭和 63 年度), 東京衛研年報 40:155-162
永山敏広, 小林麻紀, 塩田寛子, 真木俊夫, 舘 公子 (1991) 野菜, 果実中の残留農薬実態調査 (平成 2 年度), 東京衛研年報 42:129-133
Nagayama T., Kikugawa K. (1992) Influence of frying and baking on chlorpropham residue. 衛生化学 38(1):78-83
内藤裕史 (1991) 中毒百科-事例・病態・治療-. 東京, 文京, 南江堂:177-178
中村幸二 (1990) 土壌等環境における農薬の動態. 日本農薬学会誌 15:271-281
中野智彦, 萩原敏弘, 岡山健夫 (1992) イチゴうどんこ病のエルゴステロール生合成阻害剤に対する感受性の低下について. 奈良農試研報 23:27-32
奈良地方気象台 (1997) 奈良県の気象百年. 東京, 港, 大蔵省印刷局:54
奈良県衛生研究所 (1992) 農作物中の農薬検査. 同所年報 26:24
奈良県衛生研究所 (1995) 魚介類中の有機スズ化合物検査. 同所年報 29:20
奈良県衛生研究所 (1996) 魚介類中の TBT 検査. 同所年報 30:22
奈良県衛生研究所 (1997) 魚介類中の TBT 検査. 同所年報 31:24
奈良県農林部 (1992) 農作物病害虫および雑草防除指針 (平成 4 年度):9, 105
Neidert E., Trotman R.B., Saschenbrecker P.W. (1994) Levels and incidences of pesticide residues in selected agricultural food commodities available in Canada. J AOAC Int 77:18-33
Neidert E., Trotman R.B., Saschenbrecker P.W. (1996) Levels and incidences of pesticide residues in selected agricultural food commodities available in Canada. J AOAC Int 79:549-566
Newsome W.H. (1980a) A method for determination of maleic hydrazide and its β -gulcoside in foods by high-pressure anion-exchange liquid chromatography. J Agric Food Chem 28:270-272
Newsome W.H. (1980b) Residues of maleic hydrazide in field-treated potatoes. J Agric Food Chem 28:1312-1313
日本化薬 (株) (1991) ピリフェノックスの毒性試験の概要. 日農薬誌 16:355-359
日本植物防疫協会 (1997) 農薬要覧-1997-. 東京、豊島、同協会
日本曹達 (株) (1986) トリフルミゾール (トリフミン) の毒性学的安全性. 155:58-62
西本孝男, 上田雅彦, 田植 栄, 近沢 紘史 (1971) 食品中残留農薬の研究 (VI) 野菜類のドリン農薬汚染について. 食衛誌 12(1):56-61
能勢和夫 (1987) 農薬の土壌残留性を表す指標-最終残留率-. 第 12 回日本農薬学会講演要旨集 (1987 年 3 月、川崎), C205:154
農林省告示 (1971) 農薬取締法第三条第一項第四号から第七号までに掲げる場合に該当するかどうかの基準 (昭和 46 年 3 月 2 日)
農薬検査所 (1997) 登録の失効した農薬. 植物防疫 51(5):239-243
農薬残留分析法研究班 (1995) 最新 農薬の残留分析法. 東京, 中央法規出版:387-389
小川恭子, 久米哲也, 田原 功 (1991) 果実、野菜の残留農薬調査. 徳島県保環七 年報 9:35-39
岡山健夫 (1991) イチゴうどんこ病に対する薬剤の防除効果と農薬付着量について. 農薬研究 38(1):64-68
岡山健夫, 杉村輝彦, 松谷幸子 (1997) 高温多湿条件を利用したイチゴうどんこ病の防除. 奈良農試研報 28:29-34
大塚範夫, 宗 和弘 (1990) EBI 剤に対するキュウリうどんこ病の感受性低下. 植物防疫 44(9):391-393
Palut D., Ludwicki J.K., Wiadrowska B. (1997) The effect of fenarimol on marker enzymes in rat liver in two-stages model of hepatocarcinogenesis.

Roczn Pzh 48:205-215
Paolini M., Mesirca R., Pozzetti L., Maffei F., Vigagni F. (1996) Genetic and non-genetic biomarker related to carcinogenesis in evaluating toxicological risk from fenarimol. Mutat Res 368:27-39
Ribas G., Frenzilli G., Barale R., Marcos R. (1995) Herbicide-induced DNA damage in human lymphocytes evaluated by the single-cell gel electrophoresis (SCGE) assay. Mutat Res 344(1-2):41-54
Ritchie W., Boyd I.M.G., Duncan H.J. (1983) A method for determination of chlorpropham residues in crisps and crisp frying oil. Potato Res 26:73-77
関田 寛, 佐々木久美子, 河村葉子, 武田明治 (1985) 食品中の残留農薬分析に関する研究 (第 41 報)-フライドポテト用輸入冷凍パレイショ中のクロルプロファム残留分析. 103:127-129
島村裕二, 小田中芳次, 俣野修身, 後藤真康 (1987) 高速液体クロマトグラフを用いた馬鈴薯中におけるマレイン酸ヒドラジドコリンの残留分析法. 第 13 回残留農薬分析研究会 (日光市):67-71
白木己歳, 小岩崎 規寿, 串間秀敏, 高橋英生, 岩下 徹 (1998) 太陽熱利用土壌消毒の効果安定策としての土壌管理体系の開発. 宮崎県総農試研報 32:1-10
植物防疫講座編集委員会 (1997) 植物防疫講座 第 3 版 雑草・農薬・行政編. 東京、豊島、日本植物防疫協会:363
杉田昭夫 (1992) 問題の経緯と汚染状況. In 里見至弘, 清水 誠:有機スズ汚染と水生生物影響. 東京, 新宿, 恒星社厚生閣 :16-18
Suzuki M., Yamato Y., Watanabe T. (1973) On translocation of soil residual organochlorine pesticides into vegetables. J Food Hyg Soc Japan 14:160-167
Suzuki M., Yamato Y., Watanabe T. (1975) Persistence of BHC and dieldrin residues in field soils. Bull Environ Contam Toxicol 14(5):520-529
Tagawa H., Tobita T., Tomita H., Matsuzaki T. (1995) A novel metabolite of maleic hydrazide in the tobacco plant. Biosci Biotech Biochem 59:1753-1754
Takahashi S., Tanabe S., Kubodera T. (1997) Butyltin residues in deep-sea organisms collected from Suruga bay, Japan. Environ Scie Technol 31:3103-3109
竹内正博, 水石和子, 山野辺 秀夫, 中村 弘 (1991) 魚介類中のトリブチルスズオキシドおよびトリフェニルスズ化合物含有量 (1988-1990 年度). 東京都衛研年報 42:77-85
Tanaka T., Fujitani T., Takahashi O., Oishi S. (1997) Developmental toxicity of chlorpropham in mice. Reproduct Toxicol 11(5):697-701
Tanigawa M., Nakano T., Hagihara T., Okayama K. (1993) Relationship between the control effect of fungicides on powdery mildew and their deposits on strawberry leaves. J Pestic Sci 18:135-140
栃木県衛生研究所 (1989) 有機栽培表示野菜の汚染実態調査. 同所所報 19:92-93
鳥取県衛生研究所 (1988) 食品残留農薬検査結果. 同所所報 28:88-89
津村ゆかり, 外海泰秀, 中村優美子, 伊藤 誉志男 (1992) かんきつ類の貯蔵及びレモンマーマレード加工過程における収穫後使用される農薬の消長. 食衛誌 33:258-265
植村振作, 河村 宏, 辻 万千子, 富田重行 (1988) 農薬毒性の事典. 東京, 三省堂:39-42, 78-80, 234
上杉靖彦, 上路雅子, 腰岡政二 (1997) 最新農薬データブック 第 3 版 (1997 年) 版. 東京, 港, ソフトサイエンス社
Vadukul N.K. (1991) Determination of maleic hydrazide in onions and potatoes using solid-phase extraction and anion-exchange high-performance liquid chromatography. Analyst 116:1369-1370
Waldock M.J., Thain J.E. (1983) Sell thickening in *Crassostrea gigas*: Organotin antifouling or sediment induced?. Mar Pollut Bull 14:411-415
Walker A., Sarah J.W. (1990) Enhanced biodegradation of dicarboximide fungicides in soil. Am Chem Soc Symp Ser 426:53-67
Walker Q.D., Mailman R.B. (1996) Triadimefon and Triadimenol: Effects on monoamine uptake and release. Toxicol Appl Pharmacol 139:227-233
Yamamoto M., Endoh K., Magara J., Watanabe M., Takagi S. (1987) Ecological correlation between the use of agricultural chemicals and biliary tract

cancers in Japan. Acta Med Boil 35(2):63-68
 Yamamoto M., Endoh K., Nakadaira H., Mano H., Katagiri M. (1993)
 Epidemiology of biliary tract cancers in Japan: Analytical studies. Acta
 Med Boil 41(3):127-138
 Yamano T., Morita S. (1993) Effects of pesticides on isolated rat
 hepatocytes, mitochondria and microsomes. Arch Environ Contam Toxicol
 25:271-278
 安田 裕, 渡辺憲人, 四重谷 伸行 (1991) 水蒸気蒸留、ガスクロマトグラフ法による土壌試料中の
 クロルデンの定量. 岐阜県公研年報 19:57-60
 横浜市衛生研究所 (1993) 残留農薬検査結果. 同所年報 32:37-42
 吉田精作, 楠野滋子, 今井田 雅示 (1988) マクワウリ中残留農薬の分布. 日農芸化学誌
 62(1):35-37
 吉田精作, 村田 弘, 今井田 雅示 (1992) 野菜、果実中残留農薬の部位分布および洗浄による除
 去. 日農芸化学誌 66(6):1007-1011
 湯島健, 桐谷圭治, 金澤 純 (1973) 生態系と農薬. 東京, 岩波書店:56-63
 残留農薬迅速分析法開発検討委員会 (1997) 残留農薬迅速分析法の解説(2). 食品衛生研究
 47:27-41

対象化合物一覧

1. 対象化合物の分子構造



2. 対象化合物のオクタノール/水分配係数など

化合物	分子量	logPow ^{a)}	主たる製剤名
ウドンコ病対策殺菌剤			
キノメチオネート	234	3.78/20℃	キノキサリン系
トリアジメホン	294	3.18	バイレトン
トリアジメノール	296	3.28	Baytan
トリフルミゾール	346	1.40、pKb=10.3 ^{b)}	トリフミン
ビテルタノール	337	4.1 ^{b)}	バイコラール
ピリフェノックス	295	2.51	ボジクロール
フェナリモル	331	3.69/pH7	ルビゲン
ミクロブタニル	289	2.94/25℃/pH7-8	ラリー
ジカルボキシイミド系殺菌剤			
イプロジオン	330	3.0/pH5	ロブラール
ピンクロゾリン	286	3.0/pH7	ロニラン
プロシミドン	284	3.14/26℃	スミレックス
発芽防止剤			
マレイン酸ヒドラジド	112	-1.96/pH7	MH
クロロプロファム	214	2.50	C I P C
船底、漁網防汚剤			
トリブチルスズ	290	2.2-2.3/pH3-4 ^{c)} 4.0-4.1/pH7-10 ^{c)} 3.8/海水 ^{d)}	T B T
有機塩素系殺虫剤			
ディルドリン	381	5.16 ^{e)}	アルトリン、ディルトリン
クロルデン	410	6.00 ^{e)}	クロルテン、ヘプタクロール

- a) 原則として、上杉ら(1997)を引用した。
b) 金澤(1996)
c) Arnold et al. (1997)
d) Laughlin et al. (1986)
e) 金澤(1992)

略語一覧

CDs	クロルデン類
CIPC	クロロプロファム
cis-CD	cis-クロルデン
DAD	ダイオードアレイ検出器
DLD	ディルドリン
ECD	電子捕獲検出器
GC	ガスクロマトグラフィー
LC	液体クロマトグラフィー
MLHD	マレイン酸ヒドラジド
MS	質量分析計
logPow	オクタノール/水 分配係数の対数
PRCM	プロシミドン
TBT	トリブチルスズ化合物
TBTC	トリブチルスズクロリド
tr-CD	trans-クロルデン
tr-NC	trans-ノナクロル
UV	紫外吸光光度検出器